

N° D'ORDRE : 2.092

SÉRIE A n° 1.224

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul WEILL

ÉTUDE DES CAPACITÉS AFFINITAIRES COMPARÉES DES RADICAUX ANISYLE ET PHENYLE

Influence du radical anisyle dans la deshydratation
de glycols secondaires tertiaires,
dans l'isomérisation d'oxydes d'éthylène et dans la
deshalogénéation d'iodhydrines de glycols.

22 NOV 1929

Soutenues le Novembre 1929, devant la Commission d'Examen

M. BLAISE, *Président.*

M^{me} RAMART-LUCAS

M. MOUTON

} *Examineurs*

PARIS
SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'IMPRIMERIE ET D'ÉDITION
17, RUE CASSETTE, 17

1929

N° D'ORDRE : 2 092
SÉRIE A n° 1.224

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul WEILL

ÉTUDE DES CAPACITÉS AFFINITAIRES COMPARÉES DES RADICAUX ANISYLE ET PHENYLE

Influence du radical anisyle dans la deshydratation
de glycols secondaires tertiaires,
dans l'isomérisation d'oxydes d'éthylène et dans la
deshalogénéation d'iodhydrines de glycols.

22 NOV 1929

Soutenues le 22 Novembre 1929, devant la Commission d'Examen

M. BLAISE, *Président.*

M^{me} RAMART-LUCAS

M. MOUTON

} *Examineurs*

PARIS

SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'IMPRIMERIE ET D'ÉDITION

17, RUE CASSETTE, 17

1929

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
Doyens honoraires. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires.

A. JOANNIS A. LEDUC.
H. LE CHATELIER. R. DONGIER.
H. LEBESGUE. E. HÉROUARD.
A. FERNBACH.

Emile PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KOENIGS Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND. Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY. Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN Chimie générale.
Emile BOREL. Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCIUS Aviation.
Jean PERRIN. Chimie physique.
Rémy PERRIER. Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
E. VESSIOT. Théorie des fonctions et théorie des transformations.

Professeurs

A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Applications de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY. Physique.
Charles PÉREZ. Zoologie.
Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée
R. LESPIEAU. Théories chimiques.
E. RABAUD. Biologie expérimentale.
P. PORTIER Physiologie comparée.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD Botanique.
Paul MONTEL. Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT. Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ Biologie maritime.
G. JULIA Mathématiques générales.
A. MAILHE. Etude des combustibles.
L. LUTAUD. Géographie physique et géologie dynamique
Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB. Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN. Théories physiques.
V. AUGER Chimie appliquée.
N. Astronomie.

E. PÉCHARD. Chimie (Enseigt. P. C. N.).
M. GUICHARD Chimie minérale.
A. GUILLET. Physique.
C. MAUGUIN. Minéralogie.
L. BLARINGHEM Botanique.
A. MICHEL-LÉVY. Pétrographie.
A. DERRINS. Géologie.
A. DENJOY Calcul différentiel et intégral.
H. BÉNARD Physique (P. C. N.).
E. DARMOIS. Physique.
G. BRUHAT Physique.
H. MOUTON Chimie physique.

L. JOLEAUD Paléontologie.
M. JAVILLIER Chimie biologique.
A. DUFOUR Physique (P. C. N.).
F. PICARD Zoologie (Evolution des êtres organisés).
ROBERT-LÉVY Zoologie.
L. DUNOYER. Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND. Botanique (P. C. N.).
A. DEBIERNE Radioactivité.
M. FRÉCHET Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
N. Chimie analytique.

Secrétaire. A. PACAUD.



A MES PARENTS

A MES AMIS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR M. TIFFENEAU,

*Professeur à la Faculté de Médecine de Paris,
Membre de l'Académie de Médecine.*

auprès de qui je suis heureux d'avoir pu travailler dans l'ardeur et la sécurité que donnent son exemple et son aide.

Premier témoignage d'une gratitude dont je souhaite pouvoir lui donner beaucoup d'autres preuves.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551827_0058

A MADEMOISELLE JEANNE LEVY,

Docteur ès Sciences

*Chef du Laboratoire de Pharmacologie
de la Faculté de Médecine de Paris.*

qui m'a conseillé dans mes recherches, encouragé dans mes efforts,
qui a su me faire aimer le travail, même pénible,

Hommage de ma profonde reconnaissance et de ma dévouée affec-
tion.

CAPACITÉS AFFINITAIRES COMPARÉES

DES

RADICAUX ANISYLE ET PHENYLE

INFLUENCE DU RADICAL ANISYLE
DANS LA DESHYDRATATION DE GLYCOLS α
SECONDAIRES TERTIAIRES,
DANS L'ISOMÉRISATION D'OXYDES D'ÉTHYLÈNE
ET DANS LA DESHALOGÉNÉATION
D'IODHYDRINES DE GLYCOLS.

INTRODUCTION

Lorsqu'on examine les divers termes d'une série de composés possédant les mêmes fonctions mais substitués par des radicaux différents, on constate que leur réactivité et parfois aussi leur mode réactionnel peuvent être influencés différemment suivant la nature des radicaux substituants.

L'étude de la déshydratation des α glycols secondaires tertiaires fournit maints exemples de l'influence que peuvent ainsi exercer les divers radicaux suivant leur nature. Cette influence se traduit par des variations de stabilité des liaisons qu'échange avec d'autres groupements le carbone sur lequel se trouve fixé le radical considéré. C'est ainsi que, suivant la nature des radicaux et également suivant les conditions expérimentales, cette déshydratation peut s'effectuer d'après trois modes différents. L'un comporte l'élimination de l'oxhydryle secondaire (1), et a reçu le nom de déshydratation semipinacolique (I). Les deux autres comportent tous deux l'élimination de l'oxhydryle tertiaire, mais ils se différencient par la nature de l'hydrogène

(1) On a réuni dans un chapitre spécial toutes les preuves qui ont été apportées jusqu'ici de la réalité de la transposition semipinacolique.

auquel s'unit cet oxhydryle pour la formation de la molécule d'eau éliminée dans la réaction. Dans un cas cet hydrogène est celui de l'oxhydryle secondaire ; il s'agit de la déshydratation semihydrobenzoïnique (II) ; dans l'autre cas, cet hydrogène est celui fixé directement au carbone de la fonction alcool secondaire, il s'agit de la déshydratation vinylique (III).

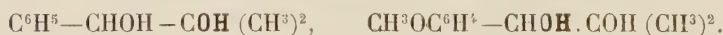
$\text{Ar}-\text{CH}\text{OH}-\text{COH}(\text{R})\text{R}'$ déshydratation semipinacolique. (I)

$\text{Ar}-\text{CH}\text{OH}-\text{COH}(\text{R})\text{R}'$ déshydratation semihydrobenzoïnique. (II)

$\text{Ar}-\text{CH}\text{OH}-\text{COH}(\text{R})\text{R}'$ déshydratation vinylique. (I) (III)

L'étude de la déshydratation de ces glycols conduit donc à envisager deux phénomènes distincts : d'une part la stabilité différente et l'élimination privilégiée de l'un des deux oxhydryles secondaire ou tertiaire suivant les radicaux en présence ; d'autre part les différences de stabilité des deux hydrogènes de la fonction alcool secondaire.

En ce qui concerne l'élimination privilégiée de l'un des deux oxhydryles dans les α glycols secondaires tertiaires, des travaux antérieurs ont montré que le remplacement du phényle par un anisyle dans le glycol $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CHOH}-\text{COH}(\text{CH}^3)^2$ suffit pour que l'oxhydryle éliminé soit différent : tandis que le phényldiméthylglycol perd son oxhydryle tertiaire, l'anisyldiméthylglycol élimine son oxhydryle secondaire



Ainsi l'oxhydryle secondaire est moins stable au voisinage d'un anisyle qu'au voisinage d'un phényle, ce qui permet de conclure que, comparativement au radical phényle, le radical anisyle diminue beaucoup plus la stabilité de l'oxhydryle secondaire fixé sur le même carbone que lui.

En ce qui concerne les modalités d'élimination de l'atome d'hydrogène destiné à s'unir à l'oxhydryle pour former la molécule d'eau éliminée, on a pu montrer (2) avec des glycols d'un autre type qu'il suffit de substituer un anisyle à un phényle pour que soit entièrement changé le sens de la réaction. En effet, dans la déshydratation des phényldiarylglycols possédant un radical phényle au voisinage de la fonction alcool secondaire, c'est l'hydrogène directement lié au carbone secondaire qui s'é-

(1) Les caractères gras figurent les groupements d'atomes qui s'éliminent.

(2) M. Tiffeneau et A. OREKHOFF. *Bull. Soc. chim.* (1921), 29, 422.

s'elimine avec l'oxhydryle tertiaire $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CHOH—COH(Ar)Ar'}$, tandis que dans la déshydratation des anisyl diaryglycols dont l'anisyle se trouve au voisinage de l'oxhydryle secondaire, c'est au contraire l'hydrogène de l'oxhydryle secondaire qui s'elimine $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{—CHOH—COH(Ar)Ar'}$. Ces résultats montrent que la substitution d'un anisyle au phényle dans certains glycols α secondaires tertiaires modifie non seulement la réactivité des oxhydyles mais encore celle des atomes d'hydrogène destinés à se combiner à cet oxhydryle.

Nous nous sommes proposé dans ce travail d'étendre et de systématiser les recherches concernant l'influence que peut exercer la substitution de l'anisyle au phényle sur la déshydratation des α glycols secondaires tertiaires. Nous avons, d'autre part, effectué une étude analogue concernant l'influence des radicaux phényle et anisyle sur l'isomérisation de quelques oxydes d'éthylène et sur la déshalogénéation des iodhydrines de glycols correspondant à ces oxydes.

Dans cette introduction nous examinerons successivement chacun de ces trois problèmes : déshydratation de divers anisylglycols α secondaires tertiaires, isomérisation de quelques oxydes d'éthylène, et déshalogénéation des iodhydrines de glycols correspondant à ces oxydes.

I) DESHYDRATATION DE QUELQUES ANISYLGLYCOLS SECONDAIRES TERTIAIRES. — Dans le but de préciser le rôle du radical anisyle nous nous sommes proposé d'étudier la déshydratation de trois groupes de glycols α secondaires tertiaires de formules générales.

- a) $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{—CHOH—COH(R)R'}$.
- b) $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{—CHOH—COH(R)C}^6\text{H}^5$.
- c) $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{—CHOH—COH(R)C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3$.

Ces glycols possèdent tous un radical anisyle au voisinage de la fonction alcool secondaire, alors qu'au voisinage de l'oxhydryle tertiaire ils possèdent deux radicaux qui sont tantôt acycliques R et R', identiques ou différents, et tantôt mixtes, l'un étant un radical acyclique R, et l'autre soit un phényle, soit un anisyle. On voit que de cette façon il est possible de suivre les diverses influences qu'exerce le radical anisyle comparativement

au phényle, lorsque ces deux radicaux sont placés au voisinage des fonctions alcools secondaire et tertiaire des glycols envisagés. Nous avons observé que tous ces glycols donnent lieu, dans certaines conditions, à la déshydratation semipinacologique ; quelques-uns seulement, ceux du troisième groupe, donnent lieu en outre aux deux autres modes de déshydratation ; mais ces trois modes ne se produisent jamais simultanément, quoique parfois on les observe deux à deux. Nous exposerons ci-après les principaux résultats fournis par chaque groupe.

A) Les glycols $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-COH (R) R'}$ du groupe (a) dans lesquels R et R' sont des radicaux aliphatiques identiques ou différents, se déshydratent toujours, quelles que soient les conditions expérimentales, suivant le mode semipinacologique



Ces résultats pouvaient être prévus étant donné ce que l'on sait de l'anisyl diméthylglycol, qui se déshydrate suivant le mode semipinacologique (1). Il en résulte que la capacité affinitaire d'un anisyle l'emporte sur celle de deux méthyles, ce qui se traduit pour l'oxhydryle secondaire par une instabilité supérieure à celle de l'oxhydryle tertiaire. Il devait donc en être de même à fortiori des glycols analogues dans lesquels les deux méthyles sont remplacés par des radicaux acycliques comme l'éthyle et le propyle dont les capacités affinitaires sont inférieures à celle du méthyle. Les résultats obtenus ont pleinement confirmé ces prévisions.

B) Dans le second groupe (b) qui comprend les glycols



dans lesquels R est un radical acyclique nous n'avons étudié que l'anisylphényléthylglycol $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-COH (C}^2\text{H}^5\text{)C}^6\text{H}^5$. Celui-ci, comme tous ceux du groupe précédent, se déshydrate, quelles que soient les conditions utilisées, suivant le mode semipinacologique, c'est-à-dire avec départ de l'oxhydryle secondaire : $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-COH-(C}^2\text{H}^5\text{)C}^6\text{H}^5$. Les prévisions qu'on pouvait faire dans ce cas étaient moins sûres, car ce glycol résulte du remplacement des deux méthyles de l'anisyl diméthylglycol, l'un par le radical éthyle à plus faible capacité affinitaire, l'autre par

(1) M. TIFFENEAU et Jeanne LEVY. *Bull. Soc. chim.* 1927, 41, 416.

le radical phényle à capacité affinitaire plus forte. Le résultat obtenu nous montre que ces substitutions se compensent sensiblement, si bien que le phényle et l'éthyle réunis ne l'emportent pas sur l'anisyle. Il s'ensuit que ce dernier confère toujours à l'oxhydryle secondaire voisin une plus grande instabilité.

Il eût été intéressant d'étudier du même point de vue un glycol comme l'anisylphénylméthylglycol afin de voir si l'anisyle l'emporterait encore sur le phényle et le méthyle ; mais les rendements obtenus dans la préparation de ce glycol ont été si faibles que nous avons dû renoncer à l'étude de sa déshydratation. Ce qui est particulièrement intéressant dans la *déshydratation semipinacologique* des deux groupes de glycols étudiés ci-dessus, *c'est que celle-ci se produit seule, quelles que soient les conditions opératoires mises en œuvre*. Nous allons voir qu'il n'en est pas de même pour les glycols du groupe suivant.

C) Dans le troisième groupe, qui comprend les glycols de formule $\text{CH}_3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-COH(R)C}^6\text{H}^4\text{OCH}_3$ dans lesquels R est un radical acyclique, méthyle ou éthyle, la complexité des faits est beaucoup plus grande. A la différence de ce qui se passe avec les glycols des deux premiers groupes, dont la déshydratation s'effectue toujours, comme nous venons de l'exposer, suivant le mode semipinacologique, on observe ici les trois modes de déshydratation, semipinacologique, sémihydrobenzoïque et vinylique. Ces trois modalités se produisent tantôt isolément, tantôt simultanément, suivant le glycol envisagé et les conditions expérimentales. Il y a donc une différence considérable entre les glycols de ce groupe (III) et ceux des groupes précédents. Comme d'autre part les glycols des groupes (II) et (III) ne diffèrent que par le remplacement du phényle par l'anisyle, on peut attribuer ces différences de comportement à la substitution de l'anisyle au phényle.

Un telle multiplicité de modes réactionnels suivant le glycol envisagé et suivant les conditions opératoires ne doit pas autrement surprendre, car on l'observe également dans la déshydratation des diphenylalcoylglycols $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CHOH-COH(R)C}^6\text{H}_5$ (1). Ce-

(1) M. TIFFENEAU et A. OREKHOFF. Bull. Soc. chim. 1921, 29, 422 ; 1923, 33, 195.

BILLARD. Bull. Soc. Chim. 1921, 19, 429.

pendant, comme on constate que pour des conditions expérimentales identiques, les diphenylalcoyl et les dianisylalcoylglycols ne se déshydratent pas toujours d'une façon identique, il faut admettre que non seulement la substitution de l'anisyle au phényle, mais aussi celle du méthyle à l'éthyle interviennent pour modifier d'une part les stabilités relatives des oxhydryles secondaires et tertiaires et d'autre part celles des deux hydrogènes de la fonction alcool secondaire.

Il résulte de tous ces faits que si le radical anisyle voisin de l'oxhydryle secondaire diminue considérablement la stabilité de cet oxhydryle, il la diminue beaucoup moins lorsqu'un second radical anisyle se trouve placé près de l'oxhydryle tertiaire. De plus, il apparaît que l'anisyle exerce sur la stabilité des deux hydrogènes de la fonction alcool secondaire une influence manifeste.

II. ISOMERISATION DES OXYDES D'ETHYLENE. — Dans les oxydes de formules générales :

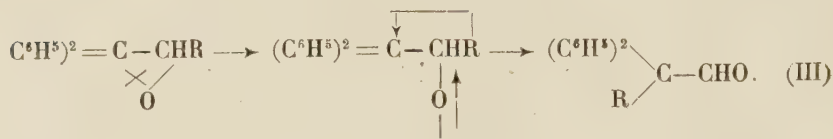


le lieu de la rupture de la liaison oxydique et la nature de la migration intramoléculaire qui en résulte permettent de mettre en évidence deux propriétés distinctes du radical anisyle, sa forte capacité affinitaire et l'influence qu'il exerce à distance sur le phénomène migrateur.

En ce qui concerne la capacité affinitaire du radical anisyle, qu'il s'agisse de l'une ou de l'autre des deux séries (I) et (II), on constate en effet que la rupture du pont oxydique se produit du côté du carbone porteur de l'anisyle. Ainsi la liaison oxydique est nettement plus faible du côté de l'anisyle, et l'on peut en déduire la très forte capacité affinitaire de ce radical. Ce résultat s'accorde pleinement avec celui que donne l'étude de la déshydratation des glycols exposée ci-dessus.

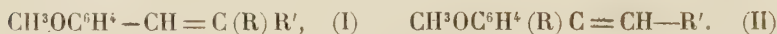
En ce qui concerne l'influence exercée à distance par le radical anisyle sur le phénomène migrateur, il y a lieu de noter que celui-ci s'accomplit d'une manière toute différente suivant qu'on

portant la migration de l'alcoyle, comme il est formulé ci-après:



De telles différences de comportement résultant du remplacement de l'anisyle par le phényle doivent vraisemblablement être attribuées à l'influence qu'exerce à distance le radical anisyle sur la stabilité relative des substituants.

III. DESHALOGENATION DES IODHYDRINES. — Nous avons étudié la déshalogénation des deux groupes d'iodhydrines de glycols obtenues par fixation de l'acide hypoiodeux naissant sur les deux groupes de composés suivants



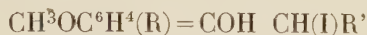
La structure des iodhydrines ainsi formées vérifie toujours les prévisions qu'on pouvait faire d'après les travaux antérieurs : en effet l'oxhydryle de l'acide hypoiodeux se fixe toujours, comme il est de règle, sur le carbone porteur de l'anisyle et dont l'affinité disponible est faible, alors que l'iode se fixe sur l'autre carbone dont l'affinité disponible est la plus grande. Les structures des deux groupes d'iodhydrines obtenues (I et II)



confirment donc bien les notions déjà acquises sur la forte capacité affinitaire du radical anisyle.

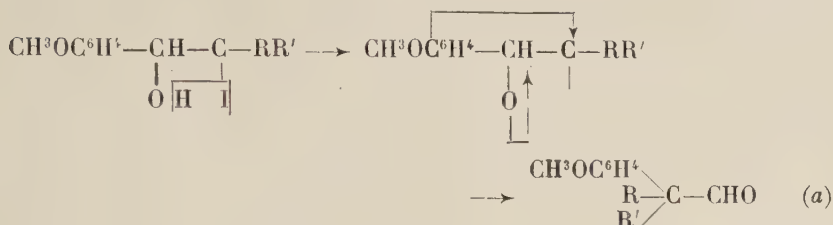
L'étude des produits de déshalogénation de ces deux groupes d'iodhydrines nous a permis d'aborder un autre problème, celui des aptitudes migratrices comparées de l'anisyle d'une part, de l'hydrogène ou d'un alcoyle d'autre part.

Les iodhydrines du premier groupe



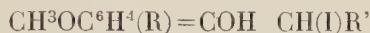
dans lesquelles R et R' sont deux radicaux acycliques différents, fournissent par déshalogénation des aldéhydes trisubstitués ré-

sultant de la migration exclusive du radical anisyle d'après le schéma suivant :



d'où il résulte que l'anisyle possède une aptitude migratrice supérieure à celle de l'hydrogène.

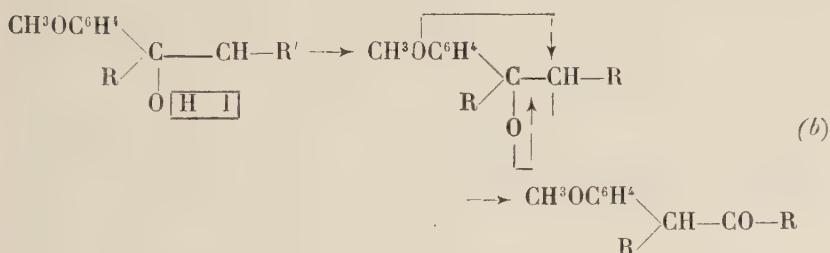
Les iodhydrines du second groupe



dans lesquelles R et R' sont deux radicaux acycliques différents fournissent par deshalogénéation les cétones



résultant de la migration exclusive de l'anisyle, suivant le schéma :



ce qui permet de conclure que l'anisyle émigre plus facilement que les alcoyles.

Ainsi, l'étude de la déshalogénéation des iodhydrines de glycols nous autorise à conclure, conformément à ce que l'on savait déjà, que l'aptitude migratrice de l'anisyle est toujours supérieure, non seulement à celle des radicaux acycliques, mais encore à celle de l'atome d'hydrogène.

*
**

Les résultats que nous a fournis l'étude des trois séries de composés envisagés, glycols, oxydes d'éthylène et iodhydrines

montrent la répercussion que peut avoir dans une molécule le remplacement du radical phényle par le radical anisyle qui se caractérise par sa plus forte capacité affinitaire. On constate en effet que les affinités des autres liaisons de l'atome de carbone sur lequel est fixé l'un ou l'autre de ces deux radicaux sont diminués plus fortement par la présence d'un anisyle que par celle d'un phényle. Cette influence de l'anisyle est si constante qu'il est possible de prévoir le mécanisme de certaines réactions susceptibles de s'effectuer dans des sens différents. C'est ainsi que malgré le petit nombre de glycols étudiés on pouvait affirmer, avant d'entreprendre ce travail que tous les anisyldiacoylglycols se déshydrateraient suivant le mode semipinacolique. Ces prévisions ont été régulièrement vérifiées et c'est là une des meilleures et des plus frappantes justifications de la notion de capacité affinitaire des radicaux.

*
**

On trouvera ci-après le plan que nous avons suivi dans l'exposition et la description des réactions que nous avons étudiées.

PLAN

PREMIERE PARTIE

CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LA REALITE DE LA TRANSPOSITION SEMIPINACOLIQUE.

GENERALITES SUR LA PARTIE EXPERIMENTALE.

§ 1. Généralités sur la préparation, l'isomérisie et la déshydratation des glycols secondaires tertiaires.

Préparation ; diastérisomérisie ; propriétés ; déshydratation ; identification des produits de déshydratation.

§ 2. Généralités sur la préparation et l'isomérisation des oxydes d'éthylène.

Préparation ; propriétés ; isomérisation ; identification des produits d'isomérisation.

§ 3. Généralités sur la préparation et la déshalogénation des iodhydrines.

Préparation ; déshalogénation ; identification des produits de déshalogénation.

DEUXIEME PARTIE

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DES GLYCOLS DE FORMULE GÉNÉRALE $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-COH(R)}^2$ ET DE L'ISOMÉRISATION DES OXYDES D'ÉTHYLENE CORRESPONDANTS.

A) ETUDE DE LA DÉSHYDRATATION DE L'ANISYL 1 ÉTHYL 2 BUTANEDIOL 1,2 ET DE L'ISOMÉRISATION DE L'OXYDE D'ANISYL 1 ÉTHYL 2 BUTÈNE 1.

§ 1. Etude de la déshydratation de l'anisyl 1 éthyl 2 butanediol 1,2

- 1° Anisylglycolate d'éthyle.
- 2° Anisyl-diéthylglycol.
- 3° Déshydratation de l'anisyl-diéthylglycol.
- 4° Préparation d'anisyl 3 hexanone 4.

§ 2) Etude de l'isomérisation de l'oxyde d'anisyl 1 éthyl 2 butène 1.

- 1° Préparation de l'anisyl 1 éthyl 2 butène 1.
- 2° Oxyde d'anisyl 1 éthyl 2 butène 1.
- 3° Isomérisation de cet oxyde.

B) ETUDE DE LA DÉSHYDRATATION DE L'ANISYL 1 PROPYL 2 PENTANEDIOL 1 2 ET DE L'ISOMÉRISATION DE L'OXYDE D'ANISYL 1 PROPYL 2 PENTÈNE 1.

§ 1. Etude de la déshydratation de l'anisyl 1 propyl 2 pentanediol 1-2

- 1° Préparation de l'anisyl dipropylglycol.
- 2° Déshydratation de l'anisyl dipropylglycol.
- 3° Préparation de l'anisyl 4 octanone 5.

§ 2. Etude de l'isomérisation de l'oxyde anisyl 1 propyl 2 pentène 1.

- 1° Anisyl 1 propyl 2 pentène 1.
- 2° Oxyde d'anisyl 1 propyl 2 pentène 1.
- 3° Isomérisation de l'oxyde d'anisyl 1 propyl 2 pentène 1.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DES GLYCOLS DIASTEREOMERES $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-COH(R)}^2$; DE L'ISOMÉRISATION DES OXYDES D'ÉTHYLENE $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CH-O-C(R)}^2$ ET DE LA DESHALOGENATION DES IODHYDRINES CORRESPONDANTES.

A) ETUDE DE L'ISOMÉRIE STÉRIQUE ET DE LA DÉSHYDRATATION DES ANISYL 1 MÉTHYL 2 BUTANEDIOL 1-2, DE L'ISOMÉRISATION DE L'OXYDE D'ANISYL 1 MÉTHYL 2 BUTÈNE 1 ET DE LA DESHALOGENATION DE L'IODHYDRINE CORRESPONDANTE.

§ 1. Diastérisomérie et déshydratation de l'anisyl 1 méthyl 2 butanediol 1-2

- 1° Anisylméthylethylglycol α (anisyl 1 propanolone 1-2).
- 2° Anisylméthylethylglycol β (anisyl 1 butanolone 1-2).

3° Dérivés de l'anisyl 1 butanolone 1-2 ; oxime ; anisyl 1 amino 2 butanol 1.

4° Déshydratation de l'anisylméthyléthylglycol.

5° Préparation d'anisyl 3 pentanone 4 ; anisyl 3 pentène 3 ; oxyde d'anisyl 3 pentène 3 ; isomérisation de cet oxyde.

§ 2. Etude de l'isomérisation de l'oxyde d'anisyl 1 méthyl 2 butène 1.

1° Préparation de l'oxyde d'anisyl 1 éthyl 2 butène 1.

2° Isomérisation de l'oxyde d'anisyl 1 méthyl 2 butène 1.

§ 3. Etude de la déshalogénéation de l'iodhydrine dérivée de l'anisyl-méthyl 2 butanediol 1-2.

1° Préparation de l'iodhydrine ; déshalogénéation.

2° Etude de l'anisyl 2 méthyl 2 butanal ; oxydation ; déshydratation de l'aldoxime ; transposition aldéhydo-cétonique.

3° Préparation de l'anisyl 2 pentanone 3.

B) ETUDE DE L'ISOMÉRIE STÉRIQUE ET DE LA DÉSHYDRATATION DES ANISYL 1 ÉTHYL 2 PENTANEDIOLS 1-2.

1° Préparation de l'anisyléthylpropylglycol α (anisyl 1 pentanolone 1-2).

2° Préparation de l'anisyléthylpropylglycol β .

3° Déshydratation de l'anisyléthylpropylglycol.

4° Préparation de l'anisyl 4 heptanone 5 ; anisyl 4 heptène 4 ; oxyde d'anisyl 4 heptène 4 ; isomérisation de cet oxyde.

5° Préparation d'anisyl 3 heptanone 4.

C) ETUDE DE L'ISOMÉRIE STÉRIQUE DES ANISYL 1 ÉTHYL 2 HEXANEDIOLS 1-2.

1° Préparation de l'anisyléthylbutylglycol α

2° Préparation de l'anisyléthylbutylglycol β ; anisyl 1 hexanolone 1-2.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'ISOMÉRIE STÉRIQUE ET DE LA DÉSHYDRATATION DE L'ANISYL 1 PHÉNYL 2 BUTANEDIOL 1-2. ISOMÉRISEMENT DE L'OXYDE D'ANISYL 1 PHÉNYL 1 BUTÈNE 1.

A) ETUDE DE L'ISOMÉRIE STÉRIQUE ET DE LA DÉSHYDRATATION DE L'ANISYL 1 PHÉNYL 2 BUTANEDIOL 1-2.

1° Préparation de l'anisylphényléthylglycol α .

2° Préparation de l'anisylphényléthylglycol β

3° Déshydratation de l'anisylphényléthylglycol.

B) ETUDE DE L'ISOMÉRISEMENT DE L'OXYDE D'ANISYL 1 PHÉNYL 1 BUTÈNE 1.

1° Préparation de l'anisyl 1 phényl 1 butène ; oxyde d'anisyl 1 phényl 1 butène 1.

2° Isomérisation de l'oxyde d'anisyl 1 phényl 1 butène 1.

3° Identification du produit d'isomérisation.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ISOMERIE STERIQUE ET DE LA DESHYDRATATION DES GLYCOLS DE FORMULE GENERALE $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-COH (R)}$ $\text{C}^5\text{H}^4\text{OCH}^3$ ET DE L'ISOMERISATION DES OXYDES $(\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4)^2 = \text{C-O-CH-R}$.



A) ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU DIANISYL 1-2 PROPANEDIOL 1-2 ET DE L'ISOMERISATION DE L'OXYDE DE DIANISYL 1,1 PROPÈNE 1.

§ 1. Etude de la déshydratation du dianisyl 1-2 propanediol 1-2

1° Préparation du dianisyl 1-2 propanediol 1,2.

2° Déshydratation de ce glycol.

3° Identification du produit de déshydratation par action de l'acide sulfurique à 50 %. Transposition aldéhydo cétonique.

4° Identification du produit de déshydratation par l'acide sulfurique concentré.

5° Préparation de la dianisyl 1,2 propanone 2 ; dianisyl 1,1 propène 1, iodhydrine, déshalogénation de cette iodhydrine.

§ 2. Etude de l'isomérisation de l'oxyde de dianisyl 1,1 propène 1.

1° Préparation de l'oxyde de dianisyl 1,1 propène 1.

2° Isomérisation spontanée de cet oxyde.

3° Identification du produit d'isomérisation.

B) ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU DIANISYL 1,2 BUTANEDIOL 2 ET DE L'ISOMERISATION DE L'OXYDE DU DIANISYL 1,1 BUTÈNE 1.

§ 1. Etude de la déshydratation du dianisyl 1,2 butanediol 1,2

1° Préparation du dianisyl 1,2 butanediol 1,2.

2° Déshydratation de ce glycol.

3° Identification du produit de déshydratation de ce glycol par l'acide sulfurique à 20 %. Transposition aldéhydo cétonique.

§ 2. Etude de l'isomérisation de l'oxyde de dianisyl 1,1 propène 1.

1° Préparation de l'oxyde de dianisyl 1,1 butène 1 ; dianisyl 1,1 butène 1.

2° Isomérisation spontanée de cet oxyde.

3° Identification du produit d'isomérisation de cet oxyde.

§ 3. Préparation de la dianisyl 1,2 butanone 1

Préparation et déshalogénation de l'iodhydrine du dianisyl 1,2 butanediol 1,2.

TROISIEME PARTIE : CONCLUSIONS

1° CONCLUSIONS EXPERIMENTALES.

2° CONCLUSIONS THEORIQUES.



PREMIÈRE PARTIE

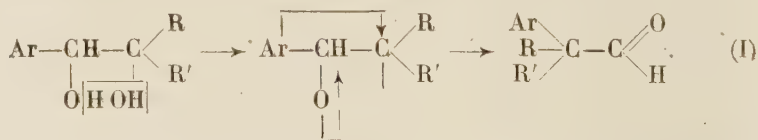
CHAPITRE PREMIER

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR LA RÉALITÉ DE LA TRANSPOSITION SEMIPINACOLIQUE

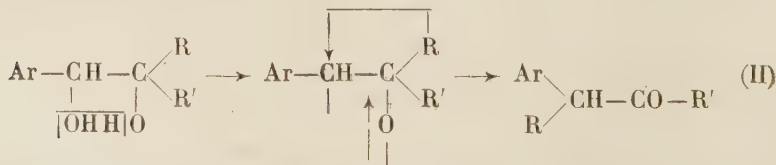
Les α glycols secondaires tertiaires de type Ar-CHOH-COH(R)R' fournissent par déshydratation, soit un aldéhyde, soit une cétone.

Des nombreuses hypothèses proposées pour expliquer le mécanisme de cette déshydratation et de la transposition consécutive, échange préalable, polyméthylénisation, formation intermédiaire de vinylique, d'oxyde éthylénique ou diéthylénique, aucune ne s'est trouvée entièrement d'accord avec les faits d'expérience. L'interprétation la plus simple qu'on puisse en donner consiste, comme l'a proposé M. Tiffeneau, à figurer l'élimination de la molécule d'eau en faisant intervenir une forme intermédiaire instable nécessitant une migration transpositrice.

La réaction donnant naissance à l'aldéhyde, nommée par lui « transposition semihydrobenzoïnique » résulte de l'élimination de l'oxhydryle tertiaire suivie, après passage par une forme instable, de la migration de l'aryle (schéma I) :



La formation de cétone s'effectue suivant un autre mécanisme appelé « semipinacolique » : après élimination de l'oxhydryle secondaire, la forme intermédiaire résultante nécessite la migration de l'un des deux radicaux R ou R', et fournit une cétone, d'après le schéma II :



Cette hypothèse d'une forme intermédiaire instable porte en

eille un intérêt plus grand que de schématiser une réaction obscure : elle conduit à attribuer aux radicaux en présence la cause des variations de stabilité des deux oxhydrides et la formation privilégiée du produit aldéhydique ou cétonique. Pour rendre compte, d'une part de la labilité et de l'élimination de l'oxhydride secondaire, d'autre part de la structure du produit cétonique final, on peut faire appel à deux notions nouvelles, la capacité affinitaire et l'aptitude migratrice des radicaux.

De nombreux travaux concordants confirmèrent cette manière de voir par une suite de vérifications heureuses des prévisions faites. Cependant, la nécessité d'expliquer la transposition semipinacolique par l'élimination privilégiée de l'oxhydride secondaire n'allait pas sans choquer bien des chimistes. Une observation de Daniloff (1) vint les confirmer dans leur répugnance et réussit même à ébranler les protagonistes de la déshydratation semipinacolique.

Daniloff, faisant agir l'acide sulfurique concentré sur un aldéhyde trisubstitué $\text{Ar(R)R}'\text{-C-CHO}$ avait réussi à le transformer intégralement en la cétone isomère $\text{Ar(R)CH-CO-R}'$ obtenue par déshydratation sulfurique directe des glycols $\text{Ar-CHOH-COH(R)R}'$ et dont la formation était attribuée au mécanisme semipinacolique.

Bien plus, l'acide sulfurique dilué agissant sur certains glycols $\text{Ar-CHOH-COH(R)R}'$ fournit des aldéhydes $\text{Ar(R)R}'\equiv\text{C-CHO}$ qui, traités par l'acide concentré, donnent naissance à des cétones isomères $\text{(Ar(R)CH-CO-R}'$, tandis que les mêmes glycols, traités directement par l'acide concentré, fournissent aussi les cétones $\text{Ar(R)CH-CO-R}'$. On pouvait se demander dès lors si la formation de cétones à partir des glycols ne résultait pas toujours d'une double réaction et d'un passage nécessaire par la forme aldéhydique. Cette série de transformations n'allait pas à l'encontre des faits expérimentaux et permettait même d'en interpréter certains. Cet ensemble de résultats impressionnants pouvait ébranler les convictions les plus solides.

Nous nous sommes proposé dans ce travail de rechercher si le mécanisme de déshydratation semipinacolique qui paraissait si peu sûr après les travaux de Daniloff (1), de Tiffeneau et de Ore-

(1) DANILOFF. *J. Soc. Chim. russe* 1927, 49, 282; 1919, 51, 97.

khoff (1) devait être définitivement abandonné ou bien au contraire réhabilité.

Les travaux déjà connus et les observations qui se dégagent de nos expériences nous montrent d'une part, que quel que soit le mode déshydratation, on ne doit jamais à priori considérer les aldéhydes trisubstitués comme les composés intermédiaires de déshydratation des α glycols secondaires tertiaires et qu'il faut admettre d'autre part la déshydratation par élimination de l'oxydryle secondaire.

1° *L'aldéhyde trisubstitué n'est pas le produit intermédiaire de la déshydratation des glycols secondaires tertiaires par l'acide sulfurique dilué.*

L'argumentation tirée de la réaction de Daniloff n'a de rigueur que si l'aldéhyde, dans sa structure classique, peut être considéré comme la forme de passage de la déshydratation des glycols. Or, nous avons pu trouver au cours de ces recherches un cas où l'aldéhyde $\text{An}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{CH}^3\equiv\text{C}\text{-CHO}$ traité dans les mêmes conditions que le glycol $\text{An}\text{-CHOH}\text{-COH}(\text{CH}^3)\text{C}^2\text{H}^5$ par l'acide sulfurique dilué, reste parfaitement stable, tandis que le glycol fournit uniquement une cétone résultant d'une transposition semipinacolique. Il y a dès lors de fortes probabilités pour que l'aldéhyde ne puisse être, dans ce cas, la forme intermédiaire de passage du glycol à la cétone.

2° *L'aldéhyde trisubstitué n'est pas le produit intermédiaire de la déshydratation des glycols α secondaires tertiaires par l'acide sulfurique concentré.*

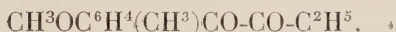
D'autre part, le traitement par l'acide concentré d'un aldéhyde ou d'un glycol ne permet pas aux chimistes de douter qu'il y ait addition du réactif. L'échauffement et la coloration de la solution en sont des signes indiscutables. Il faut donc admettre, entre la forme aldéhydique et la forme finale cétonique un composé intermédiaire d'addition, de même qu'entre le glycol et la cétone doit se situer aussi un composé instable. On doit alors abandonner l'idée de la forme intermédiaire aldéhydique. Tout au plus, peut-on momentanément penser que les formes d'addition de l'acide sur le glycol et l'aldéhyde sont identiques ; ce

(1) OREKHOFF et TIFFENEAU. C. R. Ac. Sc. 1926, 182, 67.

qui, du reste, n'impliquerait nullement l'inexistence de la transposition semipinacolique. Cette idée elle-même est apparue fautive pour les raisons développées ci-dessous.

a) LES PRODUITS D'ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ SUR LES GLYCOLS SECONDAIRES TERTIAIRES ET SUR LES ALDÉHYDES CORRESPONDANTS SONT DIFFÉRENTS.

A deux reprises, nous avons pu montrer que l'aldéhyde et le glycol, traités dans les mêmes conditions, ne fournissent pas la même cétone, mais des cétones isomères. D'une part l'anisyl-méthyléthylglycol (1) fournit en effet l'anisyl 3 pentanone 4 $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}^3$, tandis que l'anisylméthyléthylacétaldéhyde fournit l'anisyl 2 pentanone 3



D'autre part le dianisyl 1,2 propanediol 1,2 et la dianisylméthylacétaldéhyde fournissent respectivement la dianisyl 1,2 propanone $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}^3)\text{C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3$ et la dianisyl 1,1 propanone 2 $(\text{C}^6\text{HO}^3\text{CH}^4)^2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}^3$. Depuis, quelques autres exemples ont été trouvés (2), si bien qu'il est possible d'affirmer que les deux cycles de réactions données par action de l'acide sulfurique concentré sur l'aldéhyde et le glycol restent complètement étrangers l'un à l'autre.

b) LA DÉSHYDRATATION DES GLYCOLS SECONDAIRES TERTIAIRES S'EFFECTUE PAR ÉLIMINATION DE L'OXHYDRYLE SECONDAIRE. CAR LA CÉTONE OBTENUE PAR DÉSHYDRATATION SULFURIQUE D'UN GLYCOL SECONDAIRE TERTIAIRE OPTIQUEMENT ACTIF, EST ACTIVE ELLE AUSSI.

En partant de considérations entièrement différentes Mc. Kenzie et Roger (3) dans une série de travaux délicats utilisant l'activité optique, ont réussi par l'apport d'une preuve inattaquable à parachever l'ensemble des travaux entrepris pour démontrer la réalité du mécanisme semipinacolique.

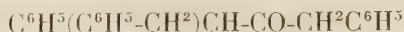
Déshydratant par l'acide sulfurique concentré un glycol secon-

(1) J. LEVY, P. WEILL. *C. R. Ac. Sc.* 1927, 185, 135.

(2) R. PERNOT, thèse doctorat d'état 1929. Ateliers de construction de Puteaux.

(3) ROGER et Mc KENZIE. *Ber.* 1929, 62, 272.

daire tertiaire optiquement actif $C^6H^5-CHOH-COH-(CH^2-C^6H^5)^2$
Mc. Kenzie a obtenu une cétone active



Or l'activité optique, liée à la présence d'un carbone asymétrique, ne pourrait se transmettre du glycol à la cétone par l'intermédiaire de l'aldéhyde $Ar(R)^2\equiv C-CHO$ dénué de tout carbone asymétrique.

Ce travail, répété par Mc. Kenzie dans un certain nombre de séries permet d'affirmer que ni l'aldéhyde, ni son composé d'addition à l'acide sulfurique concentré ne peuvent être identiques à un composé intermédiaire de la déshydratation sulfurique des α glycols secondaires tertiaires.

c) L'ALDÉHYDE TRISUBSTITUÉ N'EST PAS LE PRODUIT INTERMÉDIAIRE
DE LA DÉSHYDRATATION DES GLYCOLS SECONDAIRES TERTIAIRES
PAR LA CHALEUR.

D'autres considérations et d'autres expériences militent encore en faveur du peu de fondement de l'hypothèse du passage aldéhydique. Dans les deux séries d'essais que nous venons de décrire, si nous avons justifié la transposition semipinacologique par des expériences utilisant l'action de réactifs et si l'existence de produits d'addition nous y a aidé, nous devons cependant nous demander ce qui se passe en l'absence de tout réactif, par action de la chaleur seule.

Dans ce cas encore nous devons affirmer que l'aldéhyde n'est sûrement pas la forme intermédiaire, car, porté à une température où le glycol fournit intégralement une cétone par transposition semipinacologique, l'aldéhyde ne se transforme pas. Nous avons cherché à approfondir la signification de cette expérience en rendant compte des faits observés. Les idées admises sur le mécanisme des réactions chimiques veulent qu'une réaction évolue suivant un processus immuable : activation des molécules en présence, formation de composés instables, enfin désactivation et régression vers un état final stable. L'utilisation des semi-valences de M. Perrin (1) qui a permis à Mme Ramart-Lucas (2) de sché-

(1) J. PERRIN. *C. R. Ac. Sc.* 1927, 185, 357.

(2) Mme RAMART-LUCAS. *C. R. Ac. Sc.* 1927, 185, 561 et 718; *Bull. Soc. Ch.* 1929, 43, 1347.

dants à ces glycols, les deux cycles de réactions ne peuvent se rejoindre.

3° Enfin que l'élimination de l'oxhydryle secondaire ne fait aucun doute après les travaux de Mc Kenzie.

Il semble donc nécessaire de revenir à l'interprétation de M. Tiffeneau, qui a, du moins, le mérite de ne se heurter à aucun fait encore connu, et d'admettre la réalité de la déshydratation semipinacologique.

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LA PARTIE EXPERIMENTALE

La préparation de plusieurs types de glycols, leur isomérisation et leur déshydratation ; la préparation et l'isomérisation d'oxydes d'éthylène ; la préparation et la déshalogénéation d'iodhydrines, qui constituent ce travail, semblent devoir nécessiter, avant leur étude expérimentale détaillée, une étude plus générale, exposé sommaire des méthodes employées, et groupement des faits semblables observés. Ces généralités seront divisées en trois parties, suivant l'ordre imposé par la diversité même des travaux effectués.

I. — Généralités sur la préparation, l'isomérisation et la déshydratation des glycols.

II. — Généralités sur la préparation et l'isomérisation des oxydes d'éthylène.

III. — Généralités sur la préparation et la déshalogénéation des iodhydrines.

La nomenclature employée dans l'exposition de ce travail est la nomenclature systématique, exceptions faites cependant de l'appellation « anisyle » pour le radical paraméthoxyphényle et de quelques rares noms empruntés à la nomenclature courante, plus immédiatement évocatrice de la structure de certaines molécules.

I. — GENERALITES SUR LA PREPARATION, L'ISOMERIE ET LA DESHYDRATATION DES GLYCOLS

Quatre types différents de glycols ont été préparés :

Les anisyldiacoylglycols symétriques qui ne présentent pas d'isomérisation stérique seront étudiés séparément du groupe des

anisylaldialcoylglycols dissymétriques, des anisylphénylaldcoylglycols et des dianisylaldcoylglycols, tous préparés par la même voie.

A) Anisylaldialcoylglycols symétriques $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-(CHOH-COH)(R)}^2$

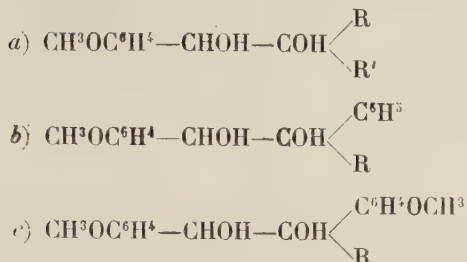
PRÉPARATION. — Il a été préparé dans cette série deux glycols, l'anisyl-diéthyl et l'anisyl-dipropylglycol par action d'un bromure de magnésium alcoyle sur l'anisylglycolate d'éthyle, terme intermédiaire de la préparation d'amide anisylglycolique décrite plus loin. Sa condensation avec les bromures de magnésium alcoyle est aisée, et fournit des dérivés bien purs, avec des rendements de l'ordre de 30 à 40 %.

Ces glycols se présentent sous forme d'une poudre blanche, amorphe, précipitant par refroidissement de leur solution dans l'alcool ou le benzène bouillant après addition d'un peu d'éther de pétrole.

DÉSHYDRATATION. — Leur déshydratation est facile, et se fait, soit par chauffage de quelques minutes à reflux au voisinage de leur température d'ébullition sous pression atmosphérique, suivie de distillation dans le vide, soit par action de l'acide sulfurique à 50 % à ébullition ; soit enfin par action de l'acide sulfurique concentré. Ces divers traitements ont toujours fourni un unique produit présentant les caractères des cétones. Sa combinaison avec la semicarbazide en solution hydroalcoolique est rapide pour le premier terme étudié et fournit une semicarbazone solide facilement recristallisable. Le produit de déshydratation de l'anisyl-dipropylglycol se combine au contraire avec une extrême difficulté, et sa semicarbazone est très difficilement recristallisable. La préparation des oximes mène à des constatations analogues.

IDENTIFICATION DU PRODUIT DE DÉSHYDRATATION. — La connaissance des capacités affinitaires comparées des radicaux et de leur aptitude migratrice, nous a servi de guide dans le choix des produits de synthèse à préparer permettant l'identification par comparaison directe.

B Glycols de formules générales



Tous ces glycols ont été obtenus par action d'un halogénure de magnésium alcoyle $\text{R}'\text{-Mg-X}$ sur une cétone-alcool de type $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-CO-R}$. L'étude des différents termes et la préparation, pour plusieurs glycols, des stéréoisomères, ont nécessité la préparation d'assez nombreuses cétone-alcools de formule générale $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-CO-R}$, dans laquelle R est successivement un méthyle, un éthyle, un propyle, un butyle, un phényle et un anisyle.

L'anisoïne mise à part, ces cétols, d'obtention assez pénible, ont tous été préparés en faisant agir sur l'amide anisylglycolique, l'halogénure de magnésium alcoyle correspondant. Avant donc de passer à l'étude générale des glycols et de leur déshydratation, il semble bon de dire quelques mots de la préparation et des propriétés générales des cétone-alcools.

PRÉPARATION DES CÉTONE-ALCOOLS $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-CO-R}$. — Après avoir vainement tenté de condenser la cyanhydrine correspondant à l'aldéhyde anisique avec un halogénure de magnésium alcoyle (réaction qui, dans une autre série, avait permis de préparer certains cétols) (1), il a fallu recourir à l'action des halogénures de magnésium alcoyle sur l'amide anisylglycolique.

Cette amide a été obtenue par transformations successives de l'aldéhyde anisique, en cyanhydrine, chlorhydrate d'imino-éther et éther-sel de l'oxy-acide correspondant.

Les rendements en cétone-alcools à partir de l'amide ne sont jamais très élevés et varient notablement d'un terme à l'autre. Ils sont compris entre 40 et 80 %.

(1) TIFFENEAU et Jeanne LEVY. *Bull. Soc. Chim.* (1925), 37, 1247.

PROPRIÉTÉS. — A côté de l'anisoïne, un autre cétol, l'anisyl 1 phényl 2 butanolone 1.2, $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-CO-C}^6\text{H}^5$ (F : 100) a été isolé à l'état solide. Tous les autres sont des liquides épais, denses, d'odeur désagréable, faiblement colorés en jaune s'ils viennent d'être distillés, mais dont certains passent assez vite par plusieurs colorations successives. Ils sont assez solubles dans la plupart des solvants organiques, réduisent le plus souvent le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling ; donnent rarement des oximes et des semicarbazone solides, et se condensent assez facilement avec les halogénures de magnésium alcoyle pour donner des glycols.

ISOMÉRIE DES GLYCOLS TRISUBSTITUÉS. — Les glycols secondaires tertiaires dont les deux carbones porteurs d'oxhydrides sont asymétriques, peuvent exister sous deux formes diastérisomères.

L'étude des anisylalcoylglycols met une fois de plus en évidence la possibilité de préparer ces deux isomères par simple interversion de l'ordre d'introduction des radicaux dans la molécule (1).

Chaque fois que les glycols obtenus sont solides l'individualité propre de chaque isomère s'est manifestée par des différences très nettes dans leurs points de fusion et par l'abaissement régulier du point de fusion de leur mélange. Si un des isomères seul est liquide, l'existence de deux formes isomères paraît probable sans être certaine. Enfin si les deux isomères sont liquides, rien ne peut prouver nettement la présence de deux isomères.

La réaction qui fournit les glycols à partir des cétones-alcools se fait avec des rendements très variables : les meilleurs (60 %) sont obtenus dans la préparation des dianisylalcoylglycols. Pour les autres glycols les rendements s'échelonnent de 20 à 50 %.

Il y a lieu de signaler combien varient les rendements dans la préparation des deux isomères. Ainsi l'anisyléthylbutylglycol α est obtenu avec un rendement de 45 %, tandis que pour son isomère β le rendement ne dépasse pas 25 %.

PROPRIÉTÉS. — Pour la plupart, ces glycols sont solides, amorphes ou cristallisés. Leur solubilité dans les divers solvants orga-

(1) TIFFENEAU et JEANNE LÉVY. C. R. Ac. Sc. 1924, 178, 1724.

niques diminue au fur et à mesure que leur poids moléculaire s'élève.

Ils sont solubles dans la benzine, le chloroforme, moins solubles dans l'alcool ordinaire et l'alcool méthylique, peu solubles dans l'éther de pétrole, presque insolubles dans l'eau. D'une façon générale les mélanges benzine éther de pétrole, alcool éther de pétrole, alcool méthylique éther de pétrole, permettent de les faire recristalliser aisément.

Notons enfin que les solubilités de chaque isomère sont souvent manifestement différentes.

Certains glycols de cette série sont hypnotiques. Le pouvoir hypnotique est différent pour chaque isomère (1) (p. méthoxyphényléthylbutylglycol α et β). Leur saveur est alors amère et fraîche.

DÉSHYDRATATION. — La déshydratation des anisylglycols s'effectue, soit par simple chauffage au voisinage de la température d'ébullition, à la pression ordinaire, suivi d'une distillation unique ou répétée ; soit par action de l'acide sulfurique à des concentrations variant de 20 à 50 %. à l'ébullition pendant 1/2 heure ; soit enfin par action de l'acide sulfurique concentré à -5° . La déshydratation des deux isomères fournit le même produit de transposition ; aussi, dans la majorité des cas, l'isomère le plus facile à obtenir a seul été soumis à la déshydratation.

Dans tous les cas, le produit de transposition a été mis en présence des réactifs des aldéhydes et des cétones (bisulfite de soude, liqueur de Fehling, nitrate d'argent ammoniacal, hydroxylamine, semicarbazide) et a donné les réactions caractéristiques, soit des aldéhydes, soit des cétones.

IDENTIFICATION DU PRODUIT DE TRANSPOSITION. — L'application des connaissances acquises sur les capacités affinitaires et les aptitudes migratrices permet, dans la plupart des cas, de prévoir avec succès la nature de la déshydratation (semihydrobenzoïnique ou semipinacolique), et la transposition qui suit.

On prépare alors synthétiquement le produit aldéhydique ou cétonique qu'on suppose s'être formé. L'identification au produit

(1) JEANNE LEVY, *C. R. Soc. Biol.* 1927, 47, 1226.

de déshydratation du glycol se fait par comparaison des semicarbazones et des oximes.

A côté de cette identification par comparaison, plusieurs autres méthodes sont employées seules ou associées :

a) Analyse du produit pur obtenu par régénération à partir de sa semicarbazone ;

b) dosage d'azote des semicarbazones et des oximes ;

c) transformation, par action d'un agent de coupure, du produit de déshydratation en une molécule moins lourde et identifiable avec facilité ;

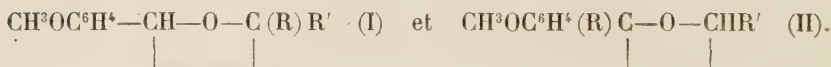
d) transformation par transposition aldéhydo-cétonique d'un aldéhyde en cétone isomère ;

e) méthode d'éliminations successives par différenciation avec les isomères possibles préparés tous synthétiquement.

II. — GENERALITES SUR LA PREPARATION ET L'ISOMERISATION DES OXYDES D'ETHYLENE

Tous les oxydes décrits dans ce travail ont été obtenus par action de l'acide perbenzoïque (1) sur des composés possédant une liaison éthylnique.

Ces composés appartiennent à deux types :



PRÉPARATION DES CARBURES ÉTHYLÉNIQUES. — Les matières premières employées sont constituées par des éthers phénoliques à fonction éthylnique. De types très divers, ils proviennent toujours de la déshydratation d'un alcool, soit secondaire, soit tertiaire, mais toujours choisi de telle sorte que l'élimination de la molécule d'eau ne puisse se faire que d'une seule manière.

On utilise, pour l'obtention de ces alcools, la condensation d'un bromure de magnésium alcoyle soit avec un aldéhyde, soit avec un éther-sel ou une cétone, selon qu'on recherche des alcools

(1) PRIESTJAEFF, *Ber* (1909) 42, 4811; *Journal chim. russe* (1910), 42, 1387; (1911), 43, 609; (1912), 44, 613.

JEANNE LEVY et R. LAGRAVE, *Bull. Soc. chim.* (1925), 37, 1597.

été isolés, le plus souvent parce qu'ils n'étaient d'aucune utilité pour la suite du travail et qu'il en serait résulté un abaissement notable des rendements en carbures cherchés. La plupart de ceux qui ont été décrits sont solides. Leur déshydratation a toujours été effectuée, en présence de ponce sulfurique, par un chauffage à reflux à une centaine de degrés au-dessous de leur point d'ébullition, suivi, après séparation de la ponce sulfurique, d'une ou plusieurs distillations à pression ordinaire ou réduite. Les rendements obtenus sont satisfaisants.

PROPRIÉTÉS. — Ces carbures sont pour la plupart des liquides à odeur forte s'ils renferment deux alcoyles, sans odeur nette s'ils contiennent deux noyaux. Leurs points d'ébullition dans une même série varient dans le même sens que leurs poids moléculaires. Leur analyse et la fixation sur leur double liaison de brome en solution dans le tétrachlorure de carbone renseigne utilement sur leur état de pureté.

PRÉPARATION DES OXYDES D'ÉTHYLÈNE. — L'oxydation perbenzoïque des carbures est effectuée suivant une technique déjà maintes fois décrites. On opère en solution chloroformique étendue, le plus souvent à la température ordinaire ou à une température inférieure si l'on remarque un échauffement risquant de dévier le sens normal de la réaction. L'oxydation dans l'éther, plus douce, a été employée dans un cas où l'on pouvait craindre une dégradation de la molécule.

Les rendements en oxyde sont très variables : excellents si l'on peut isoler l'oxyde, ils sont infimes si l'oxyde s'isomérise facilement.

PROPRIÉTÉS. — Les oxydes d'éthylène obtenus sont stables, au moins dans un vide partiel, à condition toutefois que leur isomérisation ou tout autre cause n'empêche leur isolement.

Leur état de pureté est éprouvé par l'analyse, par l'essai de fixation de brome qui décèle la présence de carbure, enfin par l'essai d'obtention de semicarbazone qui révèle une isomérisation au moins partielle. Ce sont des liquides mobiles, d'odeur plus fine, mais analogue à celle des carbures et dont les indices de réfraction sont nettement inférieurs à ceux des carbures correspondants.

ISOMÉRIISATION. — L'isomérisation des oxydes d'éthylène est effectuée par la chaleur. On chauffe à reflux l'oxyde à la pression atmosphérique pendant un temps qui varie, suivant les cas, de quelques secondes à plusieurs heures. L'isomérisation s'accompagne toujours d'un dégagement de chaleur qui fait parfois bouillir violemment le liquide. On purifie le produit d'isomérisation par distillation.

IDENTIFICATION. — L'isomérisation des oxydes d'éthylène étudiés a toujours fourni un unique produit présentant les caractères des cétones. La transformation presque toujours quantitative du produit d'isomérisation en semicarbazone permet, par un dosage d'azote, d'être assuré de la formule du produit obtenu. On fait alors son identification, soit par comparaison avec un produit synthétique, soit par transformation en une molécule facilement identifiable (coupure par action de la potasse alcoolique ou de l'acide chromique en solution acétique), soit par différenciation avec les isomères préparés par synthèse.

III. — GENERALITES SUR LA PREPARATION ET LA DESHALOGENATION DES IODHYDRINES

Toutes les iodhydrines décrites ont été obtenues par fixation d'acide hypoïdeux sur la liaison éthylénique des mêmes carbures qui ont servi à préparer les oxydes d'éthylène. La technique employée est celle décrite par Lippmann (1), Bougault (2) et Tiffeneau (3), qui consiste à faire agir l'iode sur le carbure mis en solution dans de l'éther hydraté tenant en suspension de l'oxyde jaune de mercure. La fixation se fait en général facilement. Cependant, dans quelques cas, on a rencontré des difficultés qui conduisent à employer, au lieu d'oxyde jaune du commerce, de l'oxyde jaune fraîchement précipité. Avec cette modification on n'a plus eu à compter d'insuccès. L'isolement de l'iodhydrine n'a jamais été fait, mais on a seulement recherché son produit de déshalogénéation.

(1) LIPPMANN. *C. R. Ac. Sc.* (1866), 63, 968.

(2) BOUGAULT. *C. R. Ac. Sc.* (1900), 131, 529.

(3) TIFFENEAU. *Ann. de Phys. et Chim.* 8^e série (1907), 10, 322.

DÉSHALOGÉATION. — L'iodhydrine en solution dans l'éther et débarrassée de toute trace d'iode par agitation avec une solution d'hyposulfite de soude est mise en contact, soit avec de la potasse sèche pulvérisée, soit avec une solution très concentrée de nitrate d'argent.

IDENTIFICATION. — Le produit de déshalogénation, purifié par distillation, est obtenu avec des rendements irréguliers. De toute façon, on a obtenu un unique produit combinable à la semicarbazide, et qui par régénération à partir de sa semicarbazone, présente les caractères des aldéhydes ou des cétones. Son identification est faite, après analyse d'un dérivé azoté (oxime ou semicarbazone) par plusieurs méthodes, soit isolées soit associées :

- a) Comparaison avec un produit synthétique ;
- b) Transformation en une molécule moins lourde et identifiable avec certitude ;
- c) Passage à une molécule présentant une particularité fonctionnelle permettant un dosage (transformation d'un aldéhyde en acide, d'une aldoxime en nitrile) ;
- d) Transposition aldéhydo-cétonique par action de l'acide sulfurique concentré, permettant d'apporter la preuve de la présence d'un aldéhyde ;
- e) Enfin différenciation des isomères possibles, par comparaison avec les produits de synthèse.



DEUXIÈME PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DES GLYCOLS DE FORMULE GÉNÉRALE $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-COH(R)}^2$ ET DE L'ISOMÉRISATION DES OXYDES D'ÉTHYLENE $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CH-O-C(R)}^2$.

§ 1. — Etude de la déshydratation de l'anisyl 1 éthyl 2 butane-diol 1.2 et de l'isomérisation de l'oxyde de l'anisyl 1 éthyl 2 butène 1.

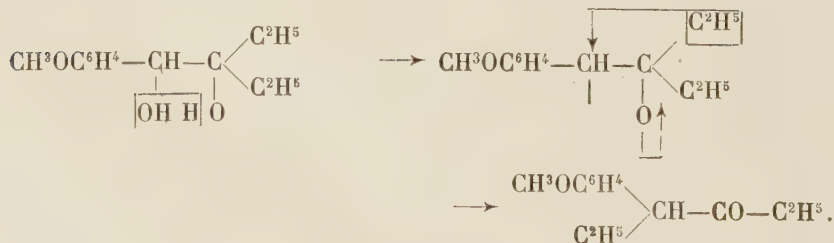
ANISYL 1, ÉTHYL 2, BUTANEDIOL 1.2. $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-COH(C}^2\text{H}^5)^2$.

Syn. : anisyldiéthylglycol.

Ce glycol, déjà préparé par M. Tiffeneau et Mlle J. Lévy (1), a été obtenu par action du bromure de magnésium éthylique sur l'anisylglycolate d'éthyle.

Déshydraté par la chaleur ou par l'acide sulfurique à 50 %, il a donné un produit unique, combinable à la semicarbazide, qui a pu être identifié à l'anisyl 3 hexanone 4 préparée synthétiquement.

La déshydratation a donc porté sur l'oxhydryle secondaire et la cétone obtenue résulte d'une transposition semipinacolique avec migration d'un radical éthylique, d'après le schéma suivant :



On peut conclure de ces faits que la capacité affinitaire du

(1) M. TIFFENEAU et Jeanne LEVY. *Bull. Soc. ch.* 1928, 33, 735.

radical anisyle augmentée de celle de l'hydrogène est supérieure à la capacité affinitaire de deux radicaux éthyles.

a) PRÉPARATION DE L'ANISYLGLYCOLATE D'ÉTHYLE. — Cet éthersel a été obtenu en utilisant les transformations successives de l'aldéhyde anisique en combinaison bisulfite, cyanhydrine et chlorhydrate d'imino-éther.

Combinaison bisulfite de l'aldéhyde anisique. — La simple agitation dans un vase à gros goulot d'une partie d'aldéhyde anisique avec trois parties d'une solution de bisulfite de soude du commerce donne la combinaison bisulfite avec un rendement quantitatif. Lavée avec un peu d'eau, puis d'alcool, elle est suffisamment pure pour servir à la préparation de sa cyanhydrine.

Nitrile anisylglycolique. — Cette transformation se fait par simple contact de la bisulfite mise en suspension dans de l'eau, avec une solution concentrée de cyanure de potassium pur (1). La réaction se passe normalement, mais les meilleurs rendements ont été obtenus en opérant de la façon suivante : dans un vase à précipiter de trois litres on fait une bouillie aqueuse assez épaisse avec la combinaison bisulfite provenant de 550 g. d'aldéhyde anisique. On refroidit par de l'eau glacée. On étend avec environ 400 cm³ d'éther et l'on agite au moyen d'un agitateur mécanique, pendant qu'on verse en un mince filet une solution de 300 g. de cyanure de potassium pur dans 600 cm³ d'eau (excès de 1/5 sur la quantité théorique). Au bout de 20 minutes d'agitation la bisulfite a disparu et une huile incolore s'est formée. On décante, épuise les eaux à l'éther, et l'on sèche les éthers réunis sur du sulfate de soude anhydre et du chlorure de calcium desséché. La cyanhydrine retient énergiquement l'eau et un contact de un mois avec du chlorure de calcium renouvelé cinq ou six fois ne suffit pas à la rendre absolument anhydre. Nous insistons sur le fait que l'agitation mécanique n'est indispensable que si l'on opère sur des quantités de l'ordre de grandeur mentionné ; mais, de toute façon, elle rend la réaction plus rapide et plus complète. L'addition d'éther, par la dilution qu'elle entraîne, évite en par-

(1) TIEMANN KÖHLER. *Ber.* (1881), 14, 1976; KNORR. *Ber.* (1904), 37, 3173; CZAPLICKI, KOSTANECKI, LAMPE. *Ber.* (1909), 42, 831.

tie l'altération rapide du nitrile au contact de l'air et surtout permet de le solubiliser au fur et à mesure de sa formation. Le rendement est voisin de 80 % du rendement théorique si l'on a soin d'observer les précautions indiquées.

Le nitrile alcool obtenu est un solide blanc, à odeur forte d'acide cyanhydrique, cristallisant dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole. Sa décomposition précède sa fusion, aussi son point de fusion ne peut être déterminé. Sa température de décomposition instantanée est, en moyenne, voisine de 62° au bain de mercure. Il ne peut être distillé, même dans un vide très poussé. Il est soluble dans l'alcool, le benzène, moins soluble dans l'éther et l'éther de pétrole. Ses solutions, incolores d'abord, se colorent progressivement en rouge au contact de l'air. L'altération n'est pourtant pas très profonde et le plus souvent, même après quelques mois, la cyanhydrine est encore utilisable, si l'on a eu soin de la diluer suffisamment dans l'éther anhydre.

Chlorhydrate de l'iminoéther d'anisylglycolate d'éthyle. — Il n'est pas avantageux de préparer en une seule fois de grandes quantités de chlorhydrate d'imino-éther.

Dans un flacon sec de 1 litre, à gros goulot, on étend de 5 fois son volume d'éther anhydre environ 80 g. de cyanhydrine anhydre. On ajoute 23 g. d'alcool absolu et, après avoir entouré le vase de glace, on fait passer dans le liquide au rythme de 2 à 3 bulles par seconde, un courant de gaz chlorhydrique desséché. Une absorption énergique et un échauffement simultané se produisent, suivis, au bout d'une demi-heure environ, d'une brusque prise en masse. On essore après refroidissement sur un entonnoir sec ; on lave à l'éther anhydre jusqu'à ce que le chlorhydrate d'imino-éther soit bien blanc.

C'est un solide léger, peu stable à l'air humide, et qui s'altère spontanément à la longue. Il est relativement soluble dans l'éther saturé d'acide chlorhydrique, si bien que les rendements peuvent être augmentés si l'on recueille les éthers aussitôt après l'essorage. Au bout de un jour ils laissent déposer une notable quantité de chlorhydrate d'imino-éther. Les rendements, toutefois, sont assez irréguliers et dépendent étroitement de la vitesse du courant gazeux, de la température de réaction et de la pureté de la cyanhydrine.

Il ne semble pas que la formation d'oxazolone signalée par Minovici (1) et Bertram Hobart Ingham (2) soit très importante. Cette action secondaire est attribuée par eux à une condensation de nitrile et d'aldéhyde anisique provenant de la décomposition du nitrile sous l'influence de l'acide chlorhydrique. La prépondérance manifeste du chlorhydrate d'imino-éther démontre la stabilité du nitrile anisylglycolique. Il est bon cependant de signaler, qu'à côté du chlorhydrate cherché, il se produit toujours un peu d'amide paraméthoxyphénylglycolique, en quantité d'autant plus importante que la cyanhydrine est plus chargée d'eau. Cette amide pouvant se séparer très facilement de l'éther-sel dans la suite des opérations, et constituant la matière première de la préparation des cétone-alcools An-CHOH-CO-R , sa formation n'a pas été évitée systématiquement.

Anisylglycolate d'éthyle. — L'hydrolyse à froid du chlorhydrate d'imino-éther conduit à l'éther-sel correspondant.

On jette dans un vaste à précipiter rempli d'eau la totalité du chlorhydrate d'imino-éther. Au bout de quelques heures l'éther-sel est pris en masse. On décante, on épuise les eaux à l'éther. Les éthers sont séchés sur du sulfate de soude anhydre. La purification de l'éther-sel se fait après distillation de l'éther, soit par distillation à $175-178^\circ$ sous 17 mm, soit par cristallisation dans l'alcool à 60° .

C'est un corps blanc, se présentant en longues aiguilles brillantes et fondant au bain d'acide à 48° (3).

ANISYDIÉTHYLGLYCOL. — $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH COH(C}^2\text{H}^5)^2$. — Dans une solution étherée de bromure de magnésium éthyle préparée avec 24 g. de magnésium et 109 g. de bromure d'éthyle, on verse par petites quantités une solution de 52 g. d'anisylglycolate d'éthyle dissous dans son volume d'éther anhydre. Après un chauffage de deux heures au bain-marie, on décompose le complexe obtenu par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. On épuise les eaux à l'éther et l'on sèche sur du sulfate de soude anhydre. L'éther distillé, le glycol se prend en une masse facilement re-

(1) MINOVICI, *Ber* (1899), t. 32, 2206, et *Ber.* (1896), t. 29, 2097.

(2) BERTRAM HOBART INGHAM, *J. chem. Soc. London* (1917), mars, p. 692.

(3) KNORR, *Ber.* (1904), 37, 3173.

cristallisable dans un mélange à volumes égaux de benzène et d'éther de pétrole et fusible à 78-79°.

DÉSHYDRATATION DE L'ANISYL DIÉTHYLGLYCOL. — La déshydratation de ce glycol a été effectuée soit par simple distillation, soit sous l'influence de l'acide sulfurique à 50 %.

a) *Par la chaleur.* — Une simple distillation sous 760 mm. vers 260°-270° suffit pour déshydrater le glycol et fournit un produit qui, après séchage en solution éthérée sur sulfate de sodium anhydre, passe à 165°-167° sous 25 mm. Mis en contact avec une solution hydroalcoolique de semicarbazide il donne une semicarbazone fusible, après recristallisation dans l'alcool, à 137°-138° au bain d'acide et identifiée à la semicarbazone de l'anisyl 3 hexanone 4.

b) *Par l'acide sulfurique à 50 %.* — On chauffe à reflux pendant 2 heures, 10 g. de glycol avec 200 cm³ d'acide sulfurique à 50 %. Après refroidissement, les eaux sont épuisées à l'éther et les éthers séchés sur sulfate de soude anhydre. L'huile obtenue par évaporation de l'éther distille à 165°-167° s/25 mm., en fournissant 8 g. d'un produit quantitativement combinable à la semicarbazide. La semicarbazone obtenue, fusible à 137°-138° après recristallisation dans l'alcool, est identifiée à celle de l'anisyl 3 hexanone 4.

L'indice de la cétone obtenue est $n_D^{15} = 1,524$.

Préparation de l'anisyl 3 hexanone 4. — Nous avons préparé l'anisyl 3 hexanone 4 par éthylation de l'anisyl 1 butanone 2, en condensant le dérivé sodé de l'anisyl 1 butanone 2 avec le bromure d'éthyle. A 7 g. d'anisyl 1 butanone 2 en solution dans environ 60 cm³ d'éther anhydre, on ajoute 16 g. d'amidure de sodium finement pulvérisé. On chauffe au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac, ce qui dure une vingtaine de minutes. La solution a pris alors une teinte orangée. On ajoute après refroidissement 2,5 g. (excès de 1/10) de bromure d'éthyle et l'on porte à l'ébullition pendant une demi-heure. On jette la solution éthérée refroidie sur de la glace pilée, et l'on épuise à l'éther. Les éthers, séchés sur du sulfate de soude anhydre, sont évaporés au bain-marie. L'huile résiduelle, soumise à la rectifi-

de la déshydratation de l'anisyldiéthylglycol, que la capacité affinitaire du radical anisyle augmentée de celle de l'hydrogène est supérieure à celle de deux radicaux éthyles.

PRÉPARATION DE L'ANISYL 1 ÉTHYL 2 BUTÈNE 1. — L'anisyl 1 éthyl 2 butène 1 provient de la déshydratation de l'anisyl 1 éthyl 3 butanol 4, cet alcool étant lui-même obtenu par action du bromure de magnésium anisyle sur l'éthyl 3 butanal 5.

Préparation de l'éthyl 3 butanal 5. — $(C^2H^5)^2=CH-CHO$ syn : aldéhyde de diéthylacétique. — Préparé par Sommelet (1) cet aldéhyde a été obtenu suivant ses indications.

A une solution éthérée de bromure de magnésium éthyle préparée avec 24 g. de magnésium (2 mol 1/2) et 109 g. de bromure d'éthyle (2 mol 1/2), on ajoute par petites quantités et en agitant 47 g. de méthoxyacétate d'éthyle en solution dans son volume d'éther anhydre.

Après un chauffage d'une heure au bain-marie, on décompose par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. On décante, on épuise à l'éther. Les éthers, séchés sur du sulfate de soude anhydre, sont distillés au bain-marie pour chasser le solvant. Le résidu, soumis à la distillation, fournit le méthoxy 1 éthyl 2 butanol 2 passant à 162°-164° sous 760 mm. On le maintient à l'ébullition pendant 10 heures avec un excès d'acide formique pur (3 mol d'acide pour 1 de carbinol). Après refroidissement, addition d'eau et neutralisation par la soude diluée, on entraîne à la vapeur d'eau. Le distillat est épuisé à l'éther. Les éthers, distillés au bain-marie en prenant soin de ne pas trop chauffer, sont mis en contact avec une solution concentrée de bisulfite du commerce. Au bout d'un jour on peut essorer la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde diéthylacétique qui, lavée avec un peu d'alcool, est décomposée à l'ébullition par la quantité calculée de carbonate de soude au 1/10.

L'aldéhyde rectifié bout à 116°-118° s/ 752 mm.

Anisyl 1 éthyl 2 butène 1, $CH^3\dot{O}C^6H^4-CH=C(C^2H^5)^2$. — A une solution éthérée de bromure de magnésium anisyle, préparée en faisant réagir 91 g. de parabromanisol sur 12 g. de magnésium

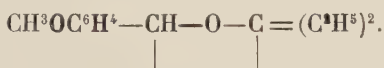
(1) SOMMELET, *Ann. Phys. chim.* (1906), 9, 484.

(4 mol. 5) on ajoute goutte à goutte 20 g. (1 mol.) d'aldéhyde diéthylacétique. La réaction, violente, est terminée par un chauffage de 1 heure au bain-marie. On décompose le complexe par la glace et l'acide sulfurique au 1/10, on épuise les eaux à l'éther et l'on sèche sur du sulfate de soude anhydre. Après distillation de l'éther au bain-marie, les huiles résiduelles, contenant, à côté du carbinol, du carbure de déshydratation, sont portées un quart d'heure à la température de 150° sous 760 mm. en présence de ponce sulfurique. On distille alors dans le vide, après avoir débarrassé le produit de la ponce sulfurique. On recueille ainsi 14 g. d'anisyl 1 éthyl 2 butène 1 passant à 134° sous 15 mm.

C'est un liquide légèrement jaunâtre, soluble dans la plupart des solvants organiques et qui, en solution dans le tétrachlorure de carbone, fixe quantitativement le brome sur sa double liaison. Son indice de réfraction est $n_D^{45} = 1,532$; sa densité à 0° : $D_0^4 = 0,98$.

Analyse : Substance 0,1425; CO^1 : 0,4274; H^2O : 0,1203. Trouvé C% : 82,3 ; H% : 9,38. Calculé pour $C^{13}H^{18}O$, C% : 82,1 ; H% : 9,47

OXYDE D'ANISYL 1, ÉTHYL 1, BUTÈNE 1.



A une solution chloroformique de 13 g. d'anisyl 1 éthyl 2 butène 1 dans 30 cm³ de chloroforme, on ajoute 205 cm³ d'une solution chloroformique d'acide perbenzoïque renfermant 1,2 g. d'oxygène actif (excès de 1/10 sur la quantité théorique).

L'oxydation, suivie par des dosages régulièrement espacés, est terminée au bout de 24 heures. Après neutralisation à la soude, le chloroforme, séché sur du sulfate de soude anhydre, est distillé au bain-marie. L'huile résiduelle est soumise à la rectification dans le vide et donne 9 g. d'un liquide clair passant à 156°-158° sous 16 mm. qui constitue l'oxyde pur.

L'oxyde d'anisyl 1 éthyl 2 butène 1 est une huile jaunâtre ne fixant plus le brome, pouvant être distillée sans se décomposer sous 760 mm. Son indice est $n_D^{45} = 1,515$.

Analyse : Substance 0,125; CO^2 : 0,3451; H^2O : 0,0973. Trouvé C% : 75,2 ; H% : 8,64. Calculé : C% : 75,7 ; H% : 8,73.

ISOMÉRIISATION DE L'OXYDE D'ANISYL 1 ÉTHYL 2 BUTÈNE 1

La simple distillation sous 760 mm. en présence de terre d'infusoire ou de ponce sulfurique isomérise totalement cet oxyde et donne un produit unique passant à 160°-162° sous 22 mm. combinable à la semicarbazide et à l'hydroxylamine, identifié à l'anisyl 3 hexanone 4 par comparaison de sa semicarbazone avec la semicarbazone de l'anisyl 3 hexanone 4 préparée synthétiquement.

L'indice de la cétone est $n_D^{45} = 1,525$.

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DE L'ANISYL 1 PROPYL 2 PENTANEDIOL 1.2 ET DE L'ISOMERISATION DE L'OXYDE D'ANISYL 1 PROPYL 2 PENTENE 1.

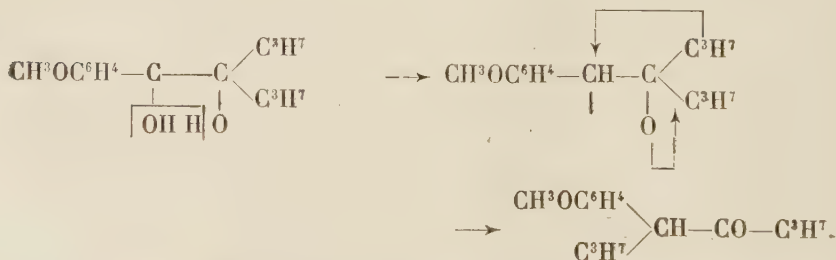
§ I. — Anisyl 1 propyl 2 pentanediol 1.2



Synonyme : Anisyldipropylglycol.

Ce glycol a été obtenu par action du bromure de magnésium propyle sur l'anisylglycolate d'éthyle. Déshydraté par la chaleur ou par l'acide sulfurique à 50 %, il a donné un produit unique, combinable à la semicarbazide, identique à l'anisyl 4 octanone 5 préparée synthétiquement.

La déshydratation s'est donc effectuée comme pour l'homologue inférieur par élimination de l'oxhydryle secondaire et la cétone obtenue résulte d'une transposition semipinacolique avec migration du radical propyle d'après le schéma :



Il résulte de ces faits que la somme des capacités affinitaires de l'anisyle et de l'hydrogène est supérieure à celle de deux radicaux propyles.

ANISYL DIPROPYLGLYCOL $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-COH}(\text{C}^3\text{H}_7)^2$

Dans une solution étherée de bromure de magnésium propyle préparée avec 12 g. de magnésium (4 mol) et 62 g. de bromure de propyle (4 mol), on verse lentement 26 g. d'anisylglycolate d'éthyle (1 mol) en solution dans son volume d'éther anhydre. La réaction, assez vive, est terminée par un chauffage de 1 heure au bain-marie. On décompose par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. On épuise les eaux à l'éther, et l'on sèche sur du sulfate de soude anhydre. L'éther distillé au bain-marie, le glycol se prend en une masse qu'on ne fait recristalliser qu'après mise sur plaque poreuse pendant 24 heures. Cette recristallisation du glycol est difficile. Très soluble dans le chloroforme, l'alcool, le benzène et l'éther, il est moins soluble dans l'éther de pétrole, aussi doit-on le faire recristalliser dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole ou de benzène et d'éther de pétrole. De toute façon on purifie le glycol plutôt par précipitation que par cristallisation. On obtient ainsi 10 g. environ de glycol pur, soit un rendement d'environ 30 % à partir de l'éther sel.

C'est un solide blanc, gras au toucher, facilement soluble dans la plupart des solvants usuels, fusible instantanément à 93°-94° au bloc Maquenne, ne supportant pas sans décomposition la distillation sous 760 mm.

Analyse : Substance 0,112; CO^2 : 0,2956; H^2O : 0,0972. Trouvé $\text{C} \%$ 71,9; $\text{H} \%$: 9,64; Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{24}\text{O}^3$: $\text{C} \%$: 71,4; $\text{H} \%$: 9,52.

La déshydratation de ce glycol a été effectuée soit par la chaleur, soit par l'acide sulfurique à 25 %.

DÉSHYDRATATION DE L'ANISYLDIPROPYLGLYCOL. — a) Par la chaleur. — On chauffe 2 g. de glycol à reflux vers 280°-290° pendant quelques minutes au bout desquelles la déshydratation est terminée. Après séchage de sa solution étherée et distillation de l'éther, le produit est rectifié sous 14 mm. Il distille sous cette pression à 175°-177°. Mis au contact d'une solution hydro-alcoolique de semicarbazide, il laisse déposer au bout d'une dizaine de jours une semicarbazone huileuse, qui est mise sur plaque. Cette semicarbazone est très difficilement recristallisable. Pourtant, dans un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther de

pétrole, on peut réussir la cristallisation et séparer une semicarbazone pure, fusible à 98° au bain de mercure, identique à celle de l'anisyl 4 octanone 5 préparée synthétiquement.

b) Par l'acide sulfurique à 25 %. — On chauffe à reflux pendant deux heures, 7 g. de glycol avec 150 cm^3 d'acide sulfurique à 25 %. Après refroidissement les eaux sont épuisées à l'éther et les éthers, neutralisés au carbonate de soude, sont séchés sur du sulfate de soude anhydre.

L'huile obtenue par évaporation de l'éther au bain-marie distille à 125° sous 1 mm. On recueille ainsi 6 g. d'un produit d'indice $n_D^{15} = 1,509$, qui donne avec difficulté une semicarbazone fusible à 98° au bain de mercure, après deux cristallisations successives dans un mélange de deux volumes d'alcool pour un d'éther de pétrole. Cette semicarbazone est identifiée par comparaison directe avec celle de l'anisyl 4 octanone 5.

Préparation d'anisyl 4 octanone 5. — Nous avons préparé l'anisyl 4 octanone 5 par propylation de l'anisyl 1 butanone 2, en condensant le dérivé sodé de l'anisyl 1 butanone 2 avec le bromure d'éthyle.

A 7 g. d'anisyl 1 heptanone 2 en solution dans environ 60 cm^3 d'éther anhydre, on ajoute 1 g. 5 d'amidure de sodium finement pulvérisé. On chauffe au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac, ce qui dure environ une heure. La solution a pris alors une teinte orangée. On ajoute après refroidissement 3 g. environ (excès de 1/10) de bromure de propyle et l'on porte à l'ébullition pendant une heure. On jette la solution étherée refroidie sur de la glace pilée, et l'on épuise à l'éther. Les éthers, séchés sur du sulfate de soude anhydre, sont évaporés au bain-marie. L'huile résiduelle, soumise à la rectification dans le vide fournit 4 g. d'anisyl 4 octanone 5 (Rendement d'environ 45 %) passant à 280° sous 760 mm.

Cette cétone est un liquide huileux jaune, d'indice $n_D^{15} = 1,511$, de densité $D = 0,984$ se combinant péniblement en solution hydra-alcoolique à la semicarbazide, pour fournir une semicarbazone fusible à 97° au bain de mercure.

Dosage d'azote de la semicarbazone (DUMAS). SUBST. : 0,077 ; Vol. N : $9,3\text{ cm}^3$; H : 773 ; $t^{\circ} = 18^{\circ}$; $1\text{ cm}^3\text{ N} \rightarrow 1\text{ mg}$, 1705. Trouvé N % : 14,1 Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{25}\text{O}^2\text{N}^2$, N % : 14,4.

parée en faisant réagir 185 g. de bromure de propyle (3 mol.) sur 36 g. de magnésium (3 mol) on ajoute goutte à goutte 60 g. 1 mol) de méthoxyacétate d'éthyle dilué dans son volume d'éther anhydre. La réaction, très violente, est terminée par un chauffage de 1 heure au bain-marie. On décompose par la glace et l'acide sulfurique au 1/5, on décante et on épuise à l'éther. Les éthers, séchés sur du sulfate de soude anhydre, sont distillés au bain-marie pour chasser le solvant. Le résidu, soumis à la distillation, fournit 60 g. de méthoxy 1 propyl 2 pentanol 2 passant à 193°-196° sous 760 mm, d'indice $n_D^{15} = 1,428$.

60 g. de carbinol sont maintenus à l'ébullition pendant 10 heures avec un excès d'acide formique pur (environ 3 molécules d'acide pour une de carbinol). Après refroidissement, addition d'eau et neutralisation à la soude au 1/10, on épuise à l'éther. Après séchage sur du sulfate de soude anhydre et évaporation distillation, fournit 60 g. de méthoxy 1 propyl 2 pentanol 2 passant à 193°-196° sous 760 mm, d'indice $n_D^{15} = 1,428$.

Anisyl 1 propyl 2 pentène 1. — A une solution étherée de bromure de magnésium anisyle, préparée en faisant réagir 187 g. de parabromanisol (3 mol.) sur 24 g. de magnésium (3 mol.), on ajoute goutte à goutte 42 g. d'aldéhyde dipropylacétique dilué dans deux fois son volume d'éther anhydre. La réaction, violente, est terminée par un chauffage de 1 heure au bain-marie. On décompose par la glace et l'acide sulfurique à 20 % ; on épuise à l'éther et l'on sèche sur du sulfate de soude anhydre. Après distillation de l'éther au bain-marie, les huiles résiduelles contenant l'alcool et son produit de déshydratation sont portées une dizaine de minutes, sous la pression atmosphérique, à la température de 160° en présence de ponce sulfurique. On distille ensuite dans le vide après avoir transvasé pour séparer la ponce. On recueille 35 g. d'anisyl 1 propyl 2 pentène 1 qui distille à 162°-165° s/ 16 mm.

C'est un liquide très légèrement teinté en jaune pâle, soluble dans les solvants usuels. de densité à 0° $D_0^{20} = 0,953$, d'indice $n_D^{15} = 1,528$, fixant quantitativement le brome sur sa double liaison.

Analyse : Substance : 0,1437; CO^2 : 0,4337; H^2O : 0,1284. Trouvé C % : 82,3; H % : 9,92. Calculé pour $C^{15}H^{22}O$: C % : 82,5; H % : 10,09.

PRÉPARATION DE L'OXYDE D'ANISYL 1 PROPYL 2 PENTÈNE 1. — $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CH-O-C}=(\text{C}^3\text{H}^7)^2$. — A une solution chloroformique

de 19 g. d'anisyl 1 propyl 2 pentène 1 dans 40 cm³ de chloroforme, on ajoute 265 cm³ d'une solution chloroformique d'acide perbenzoïque renferment 1 g. 6 d'oxygène actif (excès de 1/10 sur la quantité théorique). L'oxydation, suivie par des dosages régulièrement espacés, est terminée au bout de 24 heures. Après neutralisation par la soude, le chloroforme, séché sur du sulfate de soude anhydre, est distillé au bain-marie. Le résidu est soumis à la distillation dans le vide et donne 14 g. d'oxyde pur qui distille à 162°-165° sous 13 mm.

L'oxyde d'anisyl 1 propyl 2 pentène 1 est un liquide assez fluide, jaune pâle, qui ne fixe plus le brome. Il est assez stable pour résister à la distillation rapide sous 760 mm. Sa densité à 0° est de 0,995, son indice $n_D^{15}=1,512$.

Analyse : Substance 0,1171 ; CO² : 0,332 ; H²O : 0,0982 ; Trouvé : 77,2 ; H % : 9,31 ; Calculé pour C¹⁸H²²O² C % : 76,9 ; H % : 9,40.

ISOMÉRIISATION DE L'OXYDE D'ANISYL 1 PROPYL 2 PENTÈNE 1. — La distillation à la pression atmosphérique en présence de terre d'infusoires ou de ponce sulfurique isomérisé quantitativement l'oxyde en donnant un produit unique distillant à 278°-282° sous 760 mm., de densité $D_4^{20}=0,986$, d'indice $n_D^{15}=1,514$. Mis en contact avec une solution hydroalcoolique de semicarbazide il donne avec beaucoup de peine au bout d'une quinzaine de jours une semicarbazone. Celle-ci, après mise sur plaque poreuse, est cristallisée difficilement dans l'alcool. Isolée, elle fond au bain de mercure à 90°-92° et est identique à la semicarbazone de l'anisyl 4 butanone 5 préparée synthétiquement.



CHAPITRE SECOND

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DES GLYCOLS DIASTEROI- SOMERES DE FORMULE GENERALE



DE L'ISOMERISATION DES OXYDES D'ETHYLENE



ET DE LA DESHALOGENATION DES IODHYDRINES DERI- VEES DES GLYCOLS



I. — ETUDE DE L'ISOMERIE STERIQUE ET DE LA DESHY-
DRATATION DES ANISYL 1 METHYL 2 BUTANEDIOLS 1.2,
DE L'ISOMERISATION DE L'OXYDE D'ANISYL 1 METHYL 2
BUTENE 1 ET DE LA DESHALOGENATION DE L'IODHY-
DRINE DERIVEE DE L'ANISYL 1 METHYL 2 BUTANE-
DIOL 1.2.

§ 1. — Anisyl 1 méthyl 2 butanediol 1.2 α et β

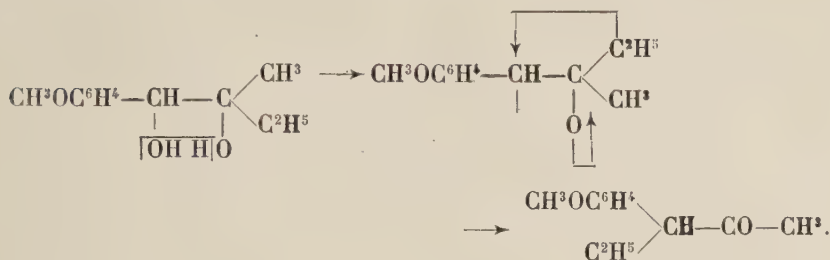


Synonyme : anisylméthyléthylglycols α et β

La préparation des deux isomères α et β a été tentée. Mais comme les deux produits obtenus sont liquides et que leur distillation s'accompagne, même dans le vide, d'une déshydratation partielle, on ne peut connaître avec précision aucune de leurs constantes physiques et il devient impossible de démontrer l'existence distincte des dérivés isomères.

L'étude de la déshydratation a porté indifféremment sur l'un ou l'autre des isomères et a toujours conduit au même résultat. L'action de la chaleur, de l'acide sulfurique à 50 % ou de l'acide sulfurique concentré sur ce glycol a toujours donné un même et unique produit combinable à la semicarbazide, identifié à

l'anisyl 3 pentanone 4. La déshydratation s'effectue donc par élimination de l'oxhydryle secondaire, et la cétone obtenue résulte d'une transposition semipinacologique avec migration du radical éthyle. Le schéma de la réaction est le suivant :



Ainsi la somme des capacités affinitaires de l'anisyle et de l'hydrogène est supérieure à celle du méthyle et de l'éthyle. D'autre part, comme il est de règle, l'éthyle émigre de préférence au méthyle.

a) PRÉPARATION DE L'ANISYLMÉTHYLÉTHYLGLYCOL. — Comme tous les glycols de cette série, l'anisylméthyléthylglycol α a été préparé par action d'un halogénure de magnésium alcoyle sur une cétone alcool de type $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-CO-R}$. L'essai de condensation du nitrile anisylglycolique avec l'iodure de magnésium méthyle n'ayant pas donné de résultat satisfaisant, on a dû avoir recours pour la préparation de l'anisyl 1 propanolone 1,2, à l'action de l'iodure de magnésium méthyle sur l'amide anisyl glycolique, elle même obtenue par contact d'anisylglycolate d'éthyle avec une solution aqueuse concentrée d'ammoniac.

Amide anisylglycolique. — L'étude de la série de réactions fournissant l'anisylglycolate d'éthyle a été décrite ci-dessus. Elle a montré, qu'à côté de l'éther, on obtient toujours l'amide en quantité plus ou moins importante selon le degré d'hydratation de la cyanhydrine. Cependant, cette préparation indiquée par Combic-Parry (1) et Minovici (2) n'a jamais permis d'obtenir l'amide avec un assez bon rendement. D'autres auteurs (3) mettent en contact à froid la cyanhydrine avec l'acide chlorhydrique

(1) COMBIC-PARRY, *J. Soc. Ch. London*, 1909; 95, 585.

(2) MINOVICI, *Ber.* 1896, 29, 2099, 2101.

(3) TIEMANN KÖHLER, *Ber.* 1881, 14, 1977.

fumant. Ces différentes méthodes ont été essayées par nous. En fin, l'action de l'acide sulfurique concentré à l'ébullition a été tentée. Aucun de ces procédés ne nous a donné de bons résultats et il nous a semblé préférable, pour obtenir des rendements réguliers, d'avoir recours à la série des transformations chlorhydrate d'imino-éther, éther-sel, amide. La préparation d'éther-sel par hydratation du chlorhydrate d'imino-éther a déjà été décrite plus haut. Pour obtenir l'amide on laisse en contact l'anisylglycolate d'éthyle brut en solution étherée avec une solution concentrée d'ammoniac du commerce. Au bout de quelques jours l'amide cristallise en paillettes brillantes. On l'essore. Les eaux sont épuisées à l'éther et l'on obtient une seconde précipitation par renouvellement de l'ammoniac. L'amide est lavée à l'eau, sommenouvellement de l'ammoniaque. L'amide est lavée à l'eau, sommairement séchée puis cristallisée dans l'alcool à 90° ou l'alcool méthylique (10 cm³ d'alcool à 80 % pour 1 g. d'amide). Essorée et séchée, elle fond à 162°-163° au bain d'acide.

Anisyl 1 propanolone 1.2 CH³OC⁶H⁴-CHOH-CO-CH³. — A une solution étherée d'iodure de magnésium méthyle obtenue en dissolvant 21 g. de magnésium (8 mol.) dans 126 g. d'iodure de méthyle (8 mol.), on ajoute par petites portions 20 g. (1 mol.) d'amide anisylglycolique finement pulvérisée. La réaction doit être conduite avec précaution, dans un volume assez considérable d'éther anhydre (800 cm³ environ pour 21 g. de magnésium). On termine en chauffant deux heures au bain-marie. On décompose par la glace et l'acide sulfurique à 20 %. Les éthers, lavés à l'hyposulfite pour éliminer les traces d'iode dissous, sont séchés sur du sulfate de soude anhydre et évaporés au bain-marie. L'huile résiduelle, à odeur de cyanure, est rectifiée dans le vide. On recueille ainsi, avec un rendement très mauvais, 2 g. de cétone alcool qui distille à 135°-140° sous 25 mm.

C'est un liquide épais, jaune clair, d'odeur fade de moisi, d'indice $n_D^{15} = 1,547$. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal, la liqueur de Fehling, mais ne donne ni semicarbazone, ni oxime cristallisés.

Anisylméthyléthylglycol α. — Dans une solution étherée de bromure de magnésium éthyle préparé par action de 6 g. 5 de bromure d'éthyle (5 mol.) sur 1 g. 5 de magnésium (5 mol.) on

verse goutte à goutte 2 g. de cétone alcool (1 mol.) diluée dans deux fois son volume d'éther anhydre. La réaction, qui se passe normalement, est terminée par un chauffage de une heure et demie au bain-marie. Après décantation du complexe par la glace et l'acide sulfurique au 1/5 on épuise à l'éther. Les éthers, séchés sur du sulfate de soude anhydre, sont évaporés au bain-marie ; ils laissent comme résidu 2 g. d'une huile épaisse de couleur jaune. L'entraînement à la vapeur pendant douze heures ne suffit pas à purifier suffisamment le glycol qui reste pâteux et ne se prend pas en masse, même à -10° . Aussi, ignorant son degré de pureté, n'a-t-on pris aucune de ses constantes physiques.

b) PRÉPARATION DE L'ANISYLMÉTHYLÉTHYLGLYCOL β . — Ce glyglycol a été préparé par action de l'iodure de magnésium méthyle sur l'anisyl 1 butanolone 1,2.

Anisyl 1 butanolone 1,2. $\text{CII}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-CO-C}^2\text{H}^5$. — Au bromure de magnésium éthyle obtenu à partir de 34 g. de magnésium (8 mol.) et de 192 g. (8 mol.) de bromure d'éthyle on ajoute par petites portions 32 g. (1 mol.) d'amide anisylglycolique finement pulvérisée. La réaction peut être conduite plus rapidement que pour l'homologue inférieur ; cependant il est nécessaire d'opérer en solution très étendue d'éther. On chauffe deux heures au bain-marie et, après 12 heures, on décompose sans difficulté sur la glace et l'acide sulfurique à 20 %. Les éthers d'épuisement, séchés sur du sulfate de soude anhydre, sont évaporés au bain-marie. L'huile résiduelle est distillée dans le vide. On recueille 32 g. de cétone alcool qui distille à 175° sous 15 mm. Le rendement à partir de l'amide est constant et voisin de 50 %.

L'anisyl 1 butanolone 1,2, fraîchement distillée, est un liquide jaune pâle, mais dont la coloration passe peu à peu au rose, puis au vert clair, enfin au brun verdâtre. Comme son homologue inférieur ce céto possède une odeur douceâtre de moisi. Sa densité à 0° est de 1,117, son indice $n_D^{15} = 1,531$. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal, la liqueur de Fehling donne, après une vingtaine de jours de contact avec une solution hydroalcoolique de semicarbazide, une semicarbazone très difficilement recristallisable dans le chloroforme, fusible à $220^{\circ}\text{-}222^{\circ}$ au bain de

mercure. Son oxime se fait mieux. Deux opérations différentes ont conduit à deux isomères. L'un, recristallisé dans le mélange benzène-éther de pétrole, fondait à 129° au bain d'acide ; l'autre, recristallisé indifféremment dans l'éther de pétrole et l'éther ou l'alcool et l'éther de pétrole fond à 88°-89° au bain d'acide. Le premier isomère n'a été obtenu qu'une seule fois et toutes les tentatives pour en préparer à partir de l'autre isomère sont restées vaines.

Analyse du cétol. — Substance : 0,1455; CO² : 0,3612; H²O : 0,0935; Trouvé C % : 67,9; H % 7,2; Calculé pour C¹¹H¹⁴O³ : C % : 68,06; H % : 7,22.

Analyse de l'oxime. (Microkjehldal). — Substance pesée : 0,0205; analyse sur 0,0041 g. 1 cm³ HCl N/70 correspond à 0 g., 0002N; cm³ d'HCl N/70 : 1 cm³ 42; Trouvé N % : 6,9; Calculé pour C¹¹H¹³O³N : N % : 6,69.

L'étude de l'anisyl 1 butanolone 1,2 a été poussée plus loin. L'hydrogénation de son oxime par voie catalytique et chimique a été effectuée pour obtenir l'amino-alcool correspondant. Enfin cet amino alcool a lui-même été transformé en chlorhydrate.

ANISYL 1 AMINO 2 BUTANOL 1 CH³OC⁶H⁴-CHOH-CH(C²H⁵)NH². — a) *Obtention par la méthode catalytique.* — 10 g. d'oxime en solution dans 100 cm³ d'alcool absolu sont agités en atmosphère d'hydrogène en présence de 12 g. de nickel réduit à partir de son carbonate pur à 280°-300°. La vitesse d'absorption de l'hydrogène, suivie sur une jauge, montre que l'absorption à la température de 18°, lente au début, augmente légèrement au bout de 10 heures. La température de la réaction n'ayant pas été élevée, il a fallu 4 jours pour fixer la quantité théorique d'hydrogène. Après avoir séparé le nickel par filtration, la solution alcoolique à odeur très forte ammoniacale et aminée, est additionnée d'un peu d'eau et acidifiée par de l'acide chlorhydrique. L'alcool est chassé par distillation au bain-marie. Les eaux acidulées sont épuisées à l'éther pour éliminer l'oxime n'ayant pas réagi, puis alcalinisées avec un très léger excès d'ammoniaque. L'amino alcool libre passe alors dans les éthers d'épuisement. L'éther séché et évaporé au bain-marie, on obtient un liquide d'odeur très forte qui constitue l'amino-alcool brut.

On y ajoute de l'alcool chlorhydrique jusqu'à légère acidité, puis de l'éther anhydre qui précipite un peu de chlorhydrate d'amino-alcool. Les rendements obtenus par la catalyse sont loin d'égaliser ceux obtenus dans la réduction par le sodium au sein de l'alcool absolu.

b) *Réduction de l'oxime de l'anisyl 1 butanolone 1,2 par le sodium et l'alcool absolu.* — On opère dans un ballon Pyrex de 1 litre surmonté d'un réfrigérant Pyrex large et haut. A 10 g. d'oxime mis en solution dans 200 cm³ d'alcool absolu, on ajoute en 2 fractions de 7,5 g. 15 g. de sodium. Après refroidissement, on jette dans l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique et chasse l'alcool au bain-marie. La technique décrite plus haut permet d'obtenir 10 g. d'amino-alcool brut, qui, distillés à 150°-154° sous 32 mm, fournissent 8 g. d'amino-alcool pur.

C'est un liquide brun, d'odeur très forte d'amine, susceptible de se transformer intégralement en chlorhydrate.

Ce chlorhydrate se présente en aiguilles blanches bien détachées, sans odeur, de saveur piquante et amère, fusible à 163°-164° au bain de mercure, possédant des propriétés hypertensives et vasoconstrictrices nettes (1).

Analyse du chlorhydrate d'anisyl 1, amino 2, butanol 1. Dosage. (Microkjehldal). — Substance pesée : 0,035. — Dosage sur 0,007; Trouvé N % : 6,02. Calculé pour C¹¹H¹⁸O²NCl : 6,07 %.

Dosage de Chlore. (Charpentier Volhard). — Dosage sur 0,1985; Trouvé Cl : 0,03198; Calculé pour C¹¹H¹⁸O₂NCl, 0,03062 Cl %.

ANISYL MÉTHYL ÉTHYL GLYCOL

A une solution étherée d'iodure de magnésium méthyle préparée en faisant agir 74 g. d'iodure de méthyle (5 mol.) sur 13 g. de magnésium (5 mol.), on ajoute goutte à goutte 20 g. de cétone-alcool dilués dans leur volume d'éther anhydre. Un chauffage de 2 heures termine la réaction. Le complexe est décomposé sans difficulté par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. Les eaux sont épuisées à l'éther. Les éthers, lavés à l'hyposulfite de soude et séchés, sont évaporés au bain-marie.

Le glycol brut est soumis à la distillation dans le vide. On

(1) TIPPENFAU, Jeanne LEVY, Paul BOYER, *Paris Médical* 1928, 18, 561.

recueille 10 g. de glycol qui distille à 206°-208° sous 15 mm. avec un rendement de 45 %.

C'est un liquide jaune clair épais, qui ne cristallise pas et ne peut être obtenu absolument pur, car sa distillation s'accompagne, même dans le vide, d'une légère déshydratation.

DÉSHYDRATATION DE L'ANISYL 1 MÉTHYL 2 BUTANEDIOL 1.2. — La déshydratation, effectuée tantôt sur un isomère, tantôt sur l'autre, conduit à un même produit cétonique.

a) *Déshydratation par la chaleur.* — On chauffe à reflux pendant cinq minutes 2 g. de glycol dans un petit ballon, puis l'on distille à 270 ° sous 760 mm. Le produit de déshydratation mis en contact avec une solution hydroalcoolique de semicarbazide, fournit au bout de 24 heures une semicarbazone fusible à 180° au bain d'acide après deux cristallisations successives dans l'alcool. Cette semicarbazone a été identifiée avec celle de l'anisyl 3 pentanone 4 dont la préparation sera décrite ci-dessous.

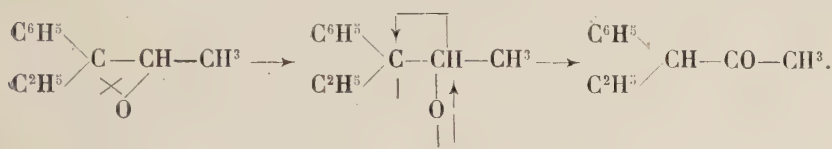
b) *Déshydratation par l'acide sulfurique à 50 %.* — On chauffe à reflux 5 g. de glycol avec 100 cm³ d'acide sulfurique à 50 % pendant une 1/2 heure. Après refroidissement, on épuise à l'éther. Les éthers, neutralisés au carbonate de soude au 1/10 et séchés sur du sulfate de soude anhydre, sont évaporés au bain-marie. L'huile résiduelle, distillée à 265° sous 760 mm. donne 4 g. d'un produit quantitativement combinable à la semicarbazide, identique à l'anisyl 3 pentanone 4.

c) *Déshydratation par l'acide sulfurique concentré.* — 5 g. du même glycol sont projetés par petites portions dans 60 cm³ d'acide sulfurique concentré refroidi à —5°. Une coloration brune intense se produit. Après un contact de 10 minutes, on verse sur de la glace. La coloration disparaît instantanément au contact de l'eau. On épuise à l'éther, on neutralise les éthers, on les sèche et on les évapore au bain-marie. On sépare par une distillation sommaire le produit de déshydratation des résines formées. Le distillat donne une semicarbazone identifiée avec celle de l'anisyl 3 pentanone 4.

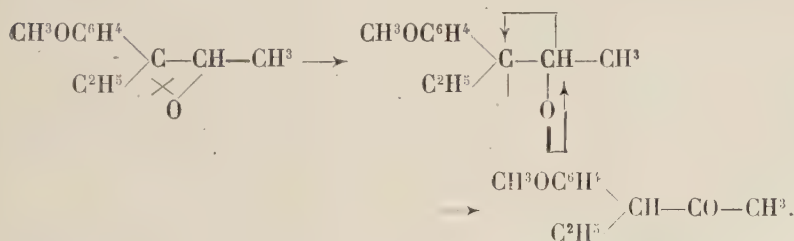
Préparation de l'anisyl 3 pentanone 4. — Les connaissances acquises sur les capacités affinitaires et les aptitudes migratrices

des radicaux nous ont permis de nous adresser pour la préparation de cette cétone à l'isomérisation de l'oxyde d'anisyl 3 pentène 3 qui s'effectue nécessairement comme celle de l'oxyde de phényl 3 pentène 3.

L'oxyde de phényl 3 pentène 3 s'isomérisé en phényl 3 pentanone 4 par rupture du pont oxydique du côté du carbone le plus substitué et migration consécutive de l'hydrogène suivant le schéma :



Ce résultat, acquis par un travail que nous avons effectué (1) montre que la somme des capacités affinitaires des radicaux éthyle et phényle est supérieure à celle du méthyle et de l'hydrogène. Or, depuis les expériences de Tiffeneau et Orekhoff (2) nous savons que la capacité affinitaire du phényle est inférieure à celle de l'anisyle ; aussi pouvons-nous être assuré dès lors que l'oxyde d'anisyl 3 pentène 3 s'isomérisé nécessairement comme celui du phényl 3 pentène 3 par coupure de la liaison oxydique entre l'oxygène et le carbone le plus substitué et migration de l'hydrogène suivant le même schéma.



(1) L'oxyde de phényl 3, propène 3 a été préparé par action de l'acide perbenzoïque en solution chloroformique sur le phényl 3, pentène 3, obtenu par déshydratation du phényl 3, pentanol 3. L'oxyde, isolé suivant la technique habituelle, est un liquide jaune pâle distillant à 212° sous 760 mm sans isomérisation. Son indice est $n_D^{15} = 1,508$. Isomérisé par la chaleur ou par distillation en présence d'un peu de ponce sulfurique, il fournit un produit unique entièrement combinable à la semicarbazide. La semicarbazone obtenue, fusible à 190°, a été identifiée par comparaison directe avec celle de la phényl 3, pentanone 4.

(2) TIFFENEAU et OREKHOFF, *Bull. Soc. Chim.* 1925, 37, 1410.

ANISYL 3 PENTANONE 4 $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{-CH-CO-CH}^3$. — La recherche de cette cétone a nécessité la préparation de l'oxyde d'anisyl 3 pentène 3 obtenu lui-même par action d'une solution chloroformique d'acide perbenzoïque sur l'anisyl 3 pentène 3.

PRÉPARATION D'ANISYL 3 PENTÈNE 3 $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^5)=\text{C=CH-CH}^3$. — On déshydrate par distillation en présence de ponce sulfurique l'anisyl 3 pentanol 3 obtenu en condensant en solution étherée l'anisate d'éthyle avec le bromure de magnésium éthyle.

Anisate d'éthyle. — On chauffe pendant 6 heures à reflux au bain-marie 304 g. (1 mol.) d'acide anisique, 370 g. (4 mol) d'alcool à 95° et 24 cm³ d'acide sulfurique concentré. On distille ensuite l'alcool, on lave avec une solution de soude au 1/10 et, les éthers séchés et évaporés au bain-marie, on recueille à la distillation. 220 g. d'anisate passant à 267° sous 760 mm. (rendement 63 %).

Anisyl 3 pentanol 3. — 90 g. (1 mol.) d'anisate d'éthyle dilués dans deux fois leur volume d'éther anhydre sont alors versés par petites portions dans une solution étherée préparée à partir de 36 g. de magnésium (3 mol.) et de 162 g. de bromure d'éthyle (3 mol.). La réaction, assez violente, est terminée par un chauffage de une heure au bain-marie. On décompose le complexe au moyen de la glace et de l'acide sulfurique au 1/5 ; on épuise à l'éther. Les éthers, séchés sur du sulfate de soude anhydre, sont évaporés au bain-marie. Le liquide résiduel qui constitue l'alcool brut est rectifié dans le vide. On recueille ainsi 83 g. d'anisyl 3 pentanol 3 qui distille à 147°-148° sous 20 mm. (Rendement 85 %).

Anisyl 3 pentène 3. — L'anisyl 3 pentanol 3 est chauffé à reflux vers 200° pendant 10 minutes en présence de ponce sulfurique. Une déshydratation énergique se produit. On sépare la ponce et l'on distille à la pression atmosphérique. On obtient 70 g. de produit éthylénique passant à 235°, soit un rendement de 80 % à partir de l'anisate d'éthyle.

L'anisyl 3 pentène 3 est un liquide jaune pâle, d'odeur fruitée, de densité à 0° $D_0^{20} = 1,0004$, d'indice $n_D^{15} = 1,539$, soluble dans les solvants usuels. Il fixe facilement la quantité théorique de brome, en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Analyse : Substance : 0,450 ; CO² : 0,448 ; H²O : 0,421 ; Trouvé, C % 81,4 ; H % : 8,96. Calculé pour C¹²H¹⁶O, C % : 81,8 ; H % : 9,09.

Oxyde d'anisyl 3 pentène 3 $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}^3$.
 $\boxed{\hspace{1.5cm}}$

A 410 cm³ d'une solution chloroformique d'acide perbenzoïque contenant 2,1 g. d'oxygène (excès de 1/10) on ajoute 21 g. d'anisyl 3 pentène 3 dissous dans 40 cm³ de chloroforme. La fixation d'oxygène provoque un échauffement du liquide et il est bon de refroidir par de l'eau. L'oxydation est terminée au bout de 24 heures. On neutralise alors le chloroforme par la soude au 1/10; on sèche sur du sulfate de soude anhydre et l'on évapore le solvant au bain-marie. L'huile résiduelle est constituée par l'oxyde brut qu'on ne peut facilement purifier. En effet, la distillation dans le vide suffit à l'isomériser partiellement; aussi n'a-t-on pris aucune constante physique avec précision.

ISOMÉRISEMENT DE L'OXYDE D'ANISYL 3 PENTÈNE 3. — On distille à la pression atmosphérique l'oxyde brut. L'isomérisation est complète et l'on recueille entre 262° et 266°, 16 g. d'anisyl 3 pentanone 4 (Rendement 70 %).

C'est un liquide jaune de densité à 0° D₀⁴=1,026 d'indice n_D¹⁵=1,5205, se combinant à la semicarbazide pour donner une semicarbazone fusible à 180° au bain d'acide.

Analyse : Substance : 0,1727 ; CO² : 0,4754 ; H²O : 0,4318 ; Trouvé C % : 75 % ; H : 8,47 %. Calculé pour C¹²H¹⁶O² : C : 75 % ; H : 8,33 %.

§ 2. — Etude de l'isomérisation de l'oxyde d'anisyl 1 méthyl 2 butène 1 $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4-\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}^3)\text{C}^2\text{H}^5$
 $\boxed{\hspace{1.5cm}}$

Cet oxyde a été préparé en mettant en contact l'anisyl 1 méthyl 2 butène 1 avec une solution chloroformique d'acide perbenzoïque.

Isomérisé par la chaleur, par simple distillation à la pression atmosphérique, il a donné quantitativement un produit unique,

peu importante, renferme un peu d'anisyl 1 méthyl 2 butène 1, passant jusqu'à 155° sous 35 mm., l'autre, dont la majeure partie passe entre 155°-165°, est constituée par l'anisyl 1 méthyl 2 butanol 1.

Cet alcool est un liquide épais, presque incolore, d'odeur forte mais fine d'anis, de densité à 0°, $D_0^{40}=1,022$, d'indice $n_D^{15}=1,525$.

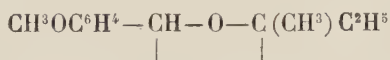
Analyse : Substance : 0,1507; CO_2 : 0,4143; H_2O : 0,1271; Trouvé : C % : 74,9 H % : 9,37. Calculé pour $C^{12}H^{18}O^2$, C % : 74,2; H % : 9,27.

L'anisyl 1 méthyl 2 butène 1 s'obtient par déshydratation de l'anisyl 1 méthyl 2 butanol 1 brut. Après s'être assuré par l'essai d'obtention d'une combinaison bisulfite que l'aldéhyde anisique a été entièrement transformé, on chauffe à reflux l'huile résiduelle pendant une heure avec de la ponce sulfurique, puis, la déshydratation étant terminée, on rectifie le carbure séparé de la ponce. On recueille 62 g. d'anisyl 1 méthyl 2 butène 1 passant à 248° sous 760 mm. (Rendement 50 % à partir de l'aldéhyde).

L'anisyl 1 méthyl 2 butène 1 est un liquide jaune clair à forte mais agréable odeur d'anis, à saveur piquante, de densité à 0° $D_0^{40}=0,957$, d'indice $n_D^{15}=1,542$. Il fixe quantitativement le brome.

Analyse : Substance : 0,1236; CO_2 : 0,3738; H_2O : 0,1021; Trouvé : C % : 81,6; H % : 9,03. Calculé pour $C^{12}H^{16}O$, C % : 81,8; H % : 9,09.

OXYDE D'ANISYL 1 MÉTHYL 2 BUTÈNE 1,



à 380 cm³ d'une solution chloroformique contenant 2 g. 1 d'oxygène actif, on ajoute 21 g. de carbure en solution dans 45 cm³ de chloroforme. Le flacon dans lequel se fait l'oxydation est refroidi par de l'eau glacée. La fixation d'oxygène, suivie par des dosages régulièrement espacés, est terminée au bout de 24 heures. Le chloroforme, neutralisé par la soude au 1/10, est évaporé au bain-marie. L'oxyde brut est distillé dans le vide. On recueille 15 g. d'oxyde passant à 135°-140° sous 14 mm.

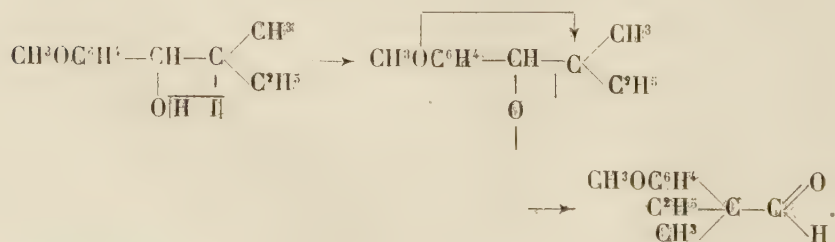
C'est un liquide jaune pâle, mobile, d'odeur encore forte d'anis, à saveur brûlante, pouvant être distillé dans le vide sans décomposition.

Analyse : Substance : 0,1842; CO² : 0,5108; H²O 0,1396 ; Trouvé : C % : 75,6; H % : 8,42. Calculé pour C¹²H¹⁶O², C % : 75 % ; H % : 8,33 % .

ISOMÉRISATION DE L'OXYDE D'ANISYL 1 MÉTHYL 2 BUTÈNE 1. — On distille simplement l'oxyde sous la pression atmosphérique et l'on recueille, à partir de 10 g. d'oxyde, 8 g. d'un produit passant à 263°-265°, quantitativement combinable à la semicarbazide pour donner une semicarbazone fusible à 183°, identique à celle de l'anisyl 3 pentanone 4 préparée synthétiquement.

§ 3. — Etude de la déshalogénéation de l'iodhydrine dérivée de l'anisyl 1 méthyl 2 butanediol 1.2

Cette iodhydrine a été préparée en faisant agir en présence d'eau et d'oxyde jaune de mercure l'iode sur le carbure dissous dans l'éther. Cette fixation d'acide hypoiodeux sur la liaison éthylénique, étudiée par Lippmann (1) et Bougault (2), a été souvent mise à profit depuis. Les travaux de Tiffeneau et Bougault sur le mode de fixation de l'iode ont montré que cet halogène se fixait toujours sur le carbone possédant encore la plus forte capacité affinitaire. L'exemple étudié par nous illustrera une fois de plus cette règle. En effet, la déshalogénéation de l'iodhydrine de l'anisyl 1 méthyl 2 butanediol 1,2, a fourni un unique produit possédant toutes les propriétés des aldéhydes et dont l'individualité chimique a été démontrée par plusieurs méthodes différentes comme étant celle de l'anisyl 2 méthyl 2 butanal. L'élimination d'une molécule d'acide iodhydrique fournit une forme intermédiaire instable nécessitant la migration de l'anisyle. Le schéma de la déshalogénéation est le suivant :



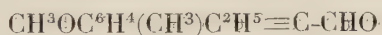
(1) LIPPMANN, C. R. Ac. Sc. 1866, 63, 968.

(2) BOUGAULT, C. R. Ac. Sc. 1900, 131, 529.

Les capacités affinitaires réunies de l'anisyle et de l'hydrogène sont donc supérieures à celles du méthyle et de l'éthyle réunies, comme l'étude de la déshydratation de l'anisylméthyléthylglycol l'avait déjà montré. D'autre part, l'anisyle possède une aptitude migratrice supérieure à celle de l'hydrogène.

PRÉPARATION DE L'IODHYDRINE DE L'ANISYL 1 MÉTHYL 2 BUTANE-DIOL 1,2 ($\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-Cl}(\text{CH}^3)\text{C}^2\text{H}^5$). — A 88 g. de carbure (1 mol.) en solution dans 200 cm³ d'éther hydraté tenant en suspension 54 g. (1/2 mol.) d'oxyde jaune de mercure, on ajoute par petites portions et en agitant fortement 127 g. d'iode finement pulvérisé (2 mol.). Le liquide se colore et s'échauffe et l'on doit attendre la presque décoloration pour faire les additions successives d'iode. Après addition de la totalité de l'iode, on sépare par décantation les éthers de l'iodure mercurique formé ; on les lave avec une solution diluée d'hyposulfite de soude jusqu'à décoloration. Les éthers, séchés sur sulfate de soude anhydre, sont alors mis en contact avec 56 g. (2 mol.) de potasse caustique finement pulvérisée. Après deux jours de contact, les éthers, séparés de la potasse, sont évaporés au bain-marie, puis distillés dans le vide. On recueille ainsi 35 g. d'anisyl 2 méthyl 2 butanal passant à 145° sous 12 mm. Rendement 35%.

Etude de l'anisyl 2 méthyl 2 butanal



Liquide incolore, d'odeur et de saveur très forte d'anis, de densité à 0° $D_0^{40}=1,01$ d'indice $n_D^{45}=1,530$; le produit obtenu par déshalogénéation de l'iodhydrine présente tous les caractères des aldéhydes. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal, la liqueur de Fehling, donne une bisulfitique, une semicarbazone fusible à 144° au bain d'acide, un oxime fusible à 87°. Cependant, ces tests ne paraissant pas suffisants pour démontrer avec certitude la constitution du produit obtenu, trois méthodes rigoureuses ont été employées : a) oxydation de l'aldéhyde en acide et analyse de l'acide ; b) déshydratation de l'oxime en nitrile et dosage d'azote ; enfin c) transposition aldéhydo-cétonique par l'acide sulfurique concentré. Il est d'ailleurs utile de signaler qu'à côté de ces preuves directes, on peut encore trouver l'assurance d'avoir

affaire à l'aldéhyde, si l'on considère que les cétones pouvant s'être produites par déshalogénéation ont toutes été préparées et sont différentes du produit obtenu. Enfin, pour lever tous les doutes, les dosages d'azote indiqués ci-dessous de la semicarbazone de l'aldéhyde et de son oxime ont montré qu'il n'y a pas possibilité d'avoir obtenu un produit de coupure plus léger.

Analyse de la semicarbazone. Dosage d'azote (Dumas). — Substance : 0,175; vol. d'azote : 25,1 cm³; H = 764; $t = 49^{\circ}$, 1 cm³ N $\rightarrow$ 1 mg 1506; Trouvé : N % : 16,5. Calculé pour C¹³H¹⁹O³N³; N % : 16,8.

Analyse de l'oxime. Dosage d'azote (Microkjeldal). — Substance pesée : 0,04. Analyse sur 0,008; 1 cm HCl N/70 $\rightarrow$ 0,0002 g. de N; cm³ HCl N/70 employés : 2 cm³, 72. Trouvé : N % : 6,8. Calculé pour C¹²H¹⁷O²N : N % : 6,67.

a) *Oxydation.* — A une solution hydroalcoolique de 10 g. de nitrate d'argent (2 mol.) on ajoute 40 cm³ d'une lessive de potasse contenant 10 g. de potasse (léger excès sur la quantité théorique). On ajoute alors 5 g. d'aldéhyde et de l'alcool pour rendre la solution homogène. Après un chauffage de une heure au bain-marie, on filtre. On ajoute un peu d'eau et l'on évapore l'alcool au bain-marie. Les eaux, dont on vérifie l'alcalinité, sont alors épuisées à l'éther qui sépare les produits neutres. On acidule à l'acide chlorhydrique, épuise de nouveau à l'éther. Les éthers séchés sont évaporés au bain-marie. Au bout de quelques heures l'acide cherché cristallise, mais reste souillé d'huile. On le met sur plaque poreuse. Les petites quantités d'acide obtenu et les huiles dont il est imprégné n'ont pas permis de déterminer avec précision son point de fusion (40° à 45°). L'addition en solution hydroalcoolique de la quantité juste nécessaire d'une solution de potasse décarbonatée, fournit, après évaporation du solvant, le sel de potassium, qu'on fait ensuite recristalliser dans un peu d'eau alcoolisée. C'est une poudre blanche, soluble dans l'eau, dont on a dosé le carbone par la méthode de micro-dosage indiquée par Nicloux (1).

Trouvé C % : 57,5 %. Calculé pour C¹²H¹⁵O³K C : 56,4 %.

b) *Déshydratation de l'oxime.* — 10 g. d'oxime sont chauffés

(1) NICLOUX, *Bul. Ch. Bio.*, 1927, 9, 510.

à reflux pendant 2 heures avec 10 g. d'anhydride acétique. On jette dans l'eau, on épuise à l'éther. Les éthers, neutralisés et séchés sur sulfate de soude, sont évaporés au bain-marie. On distille le résidu qui passe à 135°-136° sous 6 mm. On obtient ainsi 7 g. de nitrile pur (Rendement de 75 %).

C'est un liquide mobile d'odeur forte de cyanure de densité à $D_0^4 = 0,809$, d'indice $n_D^{15} = 1,519$.

Analyse. (Dumas). — Substance : 0,1448. Vol. d'azote : 9 cm³; H = 752; t : 16°; 1 cm³ N : 1 mg, 1473; Trouvé : N% : 7,1. Calculé pour C¹²H¹⁵ON N : 7,4 %.

c) *Transposition aldéhydo-cétonique.* — L'étude d'un nombre déjà important de transpositions aldéhydo-cétoniques étudiées depuis la publication des premiers résultats de Daniloïff (1) a montré que les aldéhydes trisubstitués peuvent se transformer en cétones isomères sous l'action de l'acide sulfurique concentré. On avait pensé trouver dans cette réaction une preuve de l'inexistence de la transposition semipinacolique, l'aldéhyde se trouvant être la forme intermédiaire isolable ou non, mais nécessaire, de la déshydratation, suivie de l'obtention de cétone, des anisyl-dialcoylglycols. La discussion serrée d'un certain nombre de résultats d'expériences avait permis à M. Tiffeneau et Mlle Lévy (2) d'apporter contre cette idée une argumentation et une démonstration solides ; mais la preuve directe de la transposition semipinacolique a seulement été établie indiscutablement quand on a pu montrer que l'anisylméthyléthylglycol et l'aldéhyde anisylméthyléthylacétique, traités dans les mêmes conditions par l'acide sulfurique concentré fournissaient deux cétones différentes (3). D'autres résultats analogues ont été décrits depuis (4). Enfin, l'élégante mise à contribution de l'isomérisie stérique par Mc Kenzie (5) complète avec bonheur le faisceau des preuves réunies en faveur de la réalité de la transposition semipinacolique. Le traitement de l'anisylméthyléthylglycol par l'acide concentré décrit ci-dessus avait conduit à l'anisyl 3 pentanone 4. Au contraire,

(1) DANILOFF, *J. Soc. Chim. Russe*, 1917, 49, 282; 1919, 51, 97.

(2) TIFFENEAU et Jeanne LEVY, *C. R. Ac. Sc.*, 1926, 182, 1113.

(3) Jeanne LEVY et P. WEILL, *C. R. Ac. Sc.*, 1927, 185, 135.

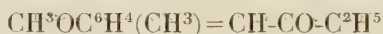
(4) PERNOT, Thèse Doctorat, 1929, Ateliers Puteau.

(5) ROGER et Mc KENZIE, *Ber.* 1929, 61, 272.

L'aldéhyde anisylméthyléthylacétique ne fournit pas d'anisyl 3 pentanone 4, mais uniquement une cétone identique à l'anisyl 2 pentanone 3 préparée synthétiquement.

Dans 100 cm³ d'acide sulfurique concentré refroidi à —10°, on laisse tomber goutte à goutte et en agitant 10 g. d'aldéhyde anisylméthyléthylacétique. Une coloration brune intense se produit par la solubilisation de l'aldéhyde dans l'acide. Après 45 minutes on verse sur glace. La coloration disparaît aussitôt. On épuise à l'éther. Les éthers, neutralisés et séchés, sont évaporés au bain-marie. L'huile résiduelle, assez foncée, mais ne contenant pas de résines, est distillée. On sépare deux portions, l'une passant jusqu'à 140° sous 16 mm., l'autre passant sous la même pression entre 140° et 155°. Les semicarbazones obtenues sur ces deux fractions fondent, la première à 208° et est constituée uniquement par la semicarbazone de l'aldéhyde anisique provenant d'une coupure, la seconde, recristallisée deux fois dans un mélange d'alcool et d'éther de pétrole, à 114° au bain de mercure. Cette dernière est identique à celle de l'anisyle 2 pentanone 3 dont la synthèse est décrite ci-dessous.

Préparation de l'anisyl 2 pentanone 3

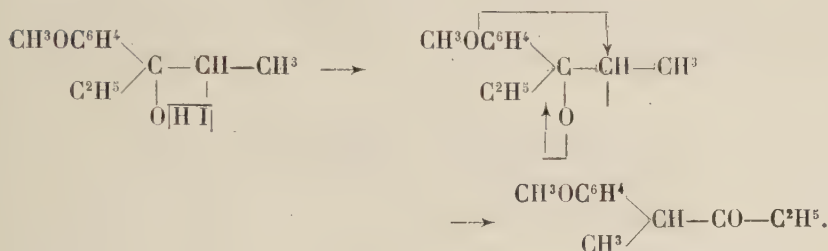


Les connaissances acquises sur le mode d'addition de l'acide hypoiodéux aux liaisons éthyléniques et sur les aptitudes migratrices comparées des radicaux éthyle et anisyle nous ont permis de nous adresser pour la préparation de l'anisyle 2 pentanone 3 à une méthode utilisant une réaction transpositrice. Le bien fondé de ces prévisions s'est trouvé confirmé plus tard par un travail de Mlle Gombinska (1) qui a obtenu cette même cétone par une méthode entièrement différente. La fixation d'iode de l'acide hypoiodéux sur l'anisyl 3 pentène 3 a lieu sur le carbone 4 non substitué, dont la capacité affinitaire disponible est la plus forte. La déshalogénation d'une telle iodhydrine conduit à une forme intermédiaire qui laisse comme seules possibilités

(1) Mlle GOMBINSKA a préparé l'anisyl 2, pentanone 3, par méthylation de l'anisyl 1 butanone 2, au moyen d'éthylate de sodium. (Thèse de doctorat es sciences 1929. Société générale d'imprimerie et d'édition.)

de migration celle de l'éthyle ou celle de l'anisyle. L'anisyle, dont l'aptitude migratrice est de beaucoup supérieure à celle de l'éthyle, émigre seul.

Le schéma de la déshalogénation est le suivant :



A 35 g. d'anisyl 3 pentène 3 (1 mol.) mis en solution dans 150 cm³ d'éther hydraté tenant en suspension 22 g. (1/2 mol.) d'oxyde jaune de mercure, on ajoute par petites portions, et en agitant fortement 50 g. d'iode (2 mol.). Les additions successives d'iode ne sont faites qu'après décoloration partielle de la liqueur. La fixation d'acide hypoiodéux, très rapide, et la réaction fortement exothermique nécessitent un refroidissement par l'eau. La dernière addition d'iode faite, on sépare par décantation les éthers de l'iodure mercurique, on les lave jusqu'à décoloration avec une solution diluée d'hyposulfite de soude, puis après séchage par le sulfate de soude, on les laisse 12 heures en contact avec 45 g. de potasse (4 mol.) finement pulvérisée. Le résidu de l'évaporation de l'éther au bain-marie est alors rectifié dans le vide. On recueille ainsi 15 g. d'anisyl 2 pentanone 3 passant à 152° sous 19 mm. et à 262°-265° sous 760 mm. (Rendement 40 %).

C'est un liquide jaune, mobile, d'odeur fruitée agréable, de saveur très forte et piquante. Sa densité à 0° est D₀⁴ = 1,047, d'indice n_D¹⁵ = 1,518. Mis au contact d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide, il donne quantitativement, et très facilement, une semicarbazone qui, après deux recristallisations dans l'alcool, fond à 116°-117° au bain de mercure.

Son oxime est cristallisé et fusible à 69°-70°.

Analyse : Substance : 0,1393 ; CO₂ : 0,3815 ; H₂O : 0,1029 ; Trouvé : C : 74,6 %, H : 8,20 %. Calculé pour C¹²H¹⁶O³. C : 75 % ; H : 8,33 %.

Dosage d'azote de l'oxime (Microkjehldal). — Substance pesée : 0,0298; Dosage sur 0,00598 g. 1 cm³ HCl N/78 → 0,0002 g. de N. cm³ HCl N/70 employés : 2,08 cm³. Calculé pour C¹²H¹⁷O²N N : 6,77 %; Trouvé : N : 6,98 %.

II. — ETUDE DE L'ISOMERIE STERIQUE ET DE LA DESHYDRATATION DES ANISYL 1 ETHYL 2 PENTANEDIOLS 1,2, α et β.

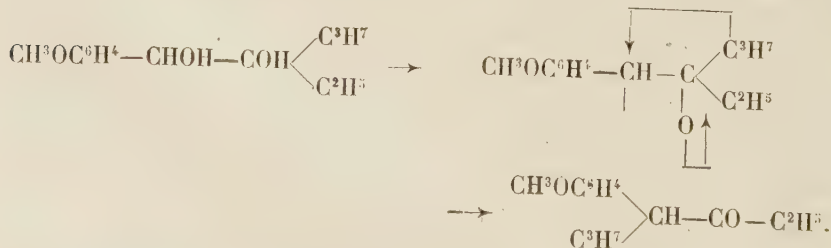
A) Anisyl 1 éthyl 2 pentanediol 1,2



Synonyme : Anisyléthylpropylglycol α et β

L'étude de l'anisyléthylpropylglycol met une fois de plus en évidence la possibilité de préparer deux isomères stériques par simple interversion de l'ordre de fixation des alcoyles sur le carbone de la fonction tertiaire (1). L'individualité chimique propre des deux isomères se manifeste clairement par les différences très nettes de toutes leurs propriétés physiques, et en particulier de leurs points de fusion. La préparation de l'isomère α a été effectuée en condensant l'anisyl 1 butanolone 1,2 avec le bromure de magnésium propyle; celle de l'isomère β en condensant l'anisyl 1 pentanolone 1,2, avec le bromure de magnésium éthyle.

Déshydratés par la chaleur, l'acide sulfurique à 50 % ou l'acide sulfurique concentré, ces deux glycols ont fourni un même et unique produit combinable à la semicarbazide et identifié avec l'anisyl 4 heptanone 5 préparée synthétiquement. La déshydratation a donc eu lieu par élimination de l'oxhydryle secondaire, suivie de la migration du propyle, d'après le schéma :



(1) M. TIFFENEAU, Jeanne LEVY, C. R. Ac. Sc. 1924, 178, 1724; Bull. Soc. ch. 1927, 41, 1351.

D'ailleurs, pour plus de sécurité, l'anisyl 3 heptanone 4 qui aurait pu se former dans la déshydratation a, elle aussi, été préparée synthétiquement et s'est montrée différente du produit obtenu.

On voit donc que la somme des capacités affinitaires de l'anisyle et de l'hydrogène est supérieure à celle de l'éthyle et du propyle.

PRÉPARATION DE L'ANISYL 1 ÉTHYL 2 PENTANEDIOL 1.2 α. — A une solution étherée de bromure de magnésium propyle préparée en faisant agir 60 g. (4 mol.) de bromure de propyle, sur 12 g. (4 mol.) de magnésium, on ajoute goutte à goutte 24,5 g. (1 mol.) d'anisyl 1 butanolone 1,2, diluée dans son volume d'éther anhydre. On termine la réaction en chauffant 2 heures au bain-marie. Le complexe décomposé par la glace et l'acide sulfurique au 1/5, on épuise les eaux à l'éther. Les éthers, séchés sur sulfate de soude anhydre, sont évaporés au bain-marie. Le résidu se prend en masse spontanément. On fait recristalliser le glycol dans l'alcool et l'éther de pétrole, puis l'éther acétique, et l'on obtient 11 g. de glycol pur (Rendement 25 %).

C'est un corps blanc, amorphe, de saveur amère, légèrement astreingente et fraîche, fusible à 91°-92° au bain d'acide, soluble dans les solvants usuels, peu soluble dans l'eau, doué de propriétés hypnotiques légères, mais nettes.

Analyse : Substance : 0,1480; CO² : 0,3782; H²O : 0,1228; Trouvé : C % : 69,8; H % : 9,22. Calculé pour C¹⁴H²³O³ : C % : 70,6 H % : 9,24.

PRÉPARATION DE L'ANISYL 1 ÉTHYL 2 PENTANEDIOL 1.2 β



Ce glycol a été préparé par condensation de l'anisyl 1 pentanolone 1,2 avec le bromure de magnésium éthyle. Le cétole a été obtenu, comme tous ceux déjà décrits, à partir de l'amide anisylglycolique.

Préparation de l'anisyl 1 pentanolone 2



A une solution étherée étendue préparée en faisant réagir sur 36 g de magnésium (8 mol.) 185 g. de bromure de propyle

(8 mol.) on ajoute par petites quantités 34 g. (1 mol.) d'amide anisylglycolique finement pulvérisée. Après un chauffage de 2 heures, on décompose par la glace et l'acide sulfurique au 1/5, puis on épuise les eaux à l'éther. Les éthers, séchés sur du sulfate de soude anhydre, sont évaporés au bain-marie. Le résidu est rectifié dans le vide. On recueille 14 g. de cétol passant à 178° sous 12-13 mm. (Rendement 36 %).

C'est un liquide épais, jaune, réduisant le nitrate d'argent et la liqueur de Fehling, de densité à 0° $D_4^{20} = 1,111$, d'indice $n_D^{15} = 1,537$. Il ne donne ni semicarbazone ni oxime solide.

Analyse : Substance : 0,1407; CO_2 : 0,3596; H_2O : 0,0959; Trouvé, C % : 69,7; H % : 7,57. Calculé pour $C^{12}H^{16}O^3$, C % : 69,2; H % : 7,69.

ANISYLÉTHYLPROPYLGLYCOL β . — A une solution étherée préparée en faisant agir 28 g. (5 mol.) de bromure d'éthyle sur 6 g. (5 mol.) de magnésium, on ajoute goutte à goutte en agitant 10 g. (1 mol.) d'anisyl 1 pentanolone 1.2 diluée dans son volume d'éther anhydre. Après un chauffage de deux heures au bain-marie, on décompose le complexe. Les éthers d'épuisement, séchés sur sulfate de soude anhydre, sont évaporés au bain-marie. L'huile résiduelle, triturée avec de l'éther de pétrole, se prend en une masse qu'on met sur plaque poreuse. On obtient ainsi 4 g. 5 de glycol brut, puis, après recristallisation dans l'alcool et l'éther de pétrole, 3 g. 5 de glycol pur (Rendement 30 %).

C'est un corps blanc amorphe, de saveur légèrement amère et fraîche, fusible à 79°-80° au bain d'acide, soluble dans les solvants usuels. Son mélange avec le glycol α abaisse nettement le point de fusion.

Analyse : Substance : 0,152; CO_2 : 0,389; H_2O : 0,127; Trouvé, C % : 69,9; H % : 9,27. Calculé pour $C^{14}H^{22}O^3$, C % : 70,6; H % : 9,24.

DÉSHYDRATATION DE L'ANISYLÉTHYLPROPYLGLYCOL. — On a déshydraté, sans constater de différence dans la nature des produits obtenus, l'une ou l'autre forme de l'anisyléthylpropylglycol.

1° *Déshydratation par la chaleur* : on chauffe à reflux pendant quelques minutes vers 260° à la pression atmosphérique

2 g. de glycol. On distille ensuite et, sur le produit brut obtenu, on fait l'essai d'une semicarbazone.

La semicarbazone, précipitée après 2 jours, recristallisée, fusible à 128° au bain d'acide, est identifiée avec celle de l'anisyl 4 heptanone 5 préparée synthétiquement ;

2° *Déshydratation par l'acide sulfurique à 50 %*. On chauffe à reflux pendant une heure et demi 5 g. de glycol avec 100 cm³ d'acide sulfurique à 50 %. Après refroidissement on épuise à l'éther. Les éthers, neutralisés au carbonate de soude au 1/10, puis séchés sur sulfate de soude anhydre sont mis à évaporer au bain-marie. L'huile résiduelle est mise en contact avec une solution hydroalcoolique de semicarbazide et fournit au bout de un jour une semicarbazone fusible à 129° au bain d'acide, identique à celle de l'anisyl 4 heptanone 5 ;

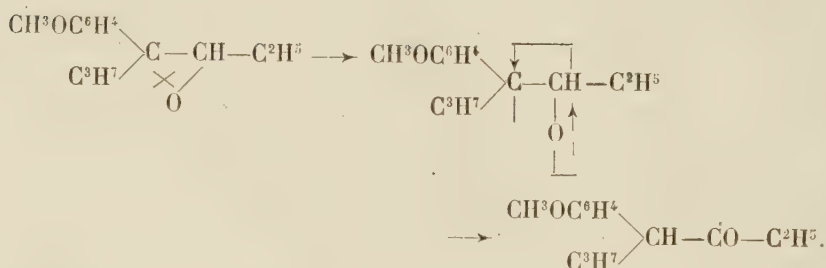
3° *Déshydratation par l'acide sulfurique concentré*. A 100 cm³ d'acide sulfurique concentré refroidi à —5° on ajoute par petites portions et en agitant 5 g. de glycol pulvérisé. Une légère coloration jaune se produit et le glycol est immédiatement solubilisé. Après 10 minutes de contact, on verse sur glace, puis on épuise à l'éther. Les éthers, lavés et neutralisés par du carbonate de soude au 1/10, sont, après séchage sur sulfate de soude, évaporés au bain-marie. L'huile résiduelle, mise au contact de semicarbazide en solution hydroalcoolique, donne une semicarbazone fusible à 127° après recristallisations dans l'alcool et identique à celle de l'anisyl 4 heptanone 5.

Préparation de l'anisyl 4 heptanone 5

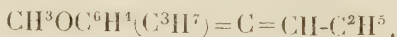


L'isomérisation de l'oxyde d'anisyl 4 heptène 4 nous a fourni la cétone cherchée. La somme des capacités affinitaires de l'anisyle et du propyle étant nettement supérieure à celle de l'éthyle et de l'hydrogène, le pont oxydique se rompt du côté du carbone porteur de l'anisyle et de l'éthyle, et fournit une forme intermédiaire nécessitant la migration, soit de l'hydrogène, soit de l'éthyle. Or, l'aptitude migratrice de l'hydrogène, supérieure à celle de l'éthyle, fait que l'on obtient uniquement l'anisyl 4

heptanone 5 cherchée. Le schéma de l'isomérisation est le suivant :



PRÉPARATION D'ANISYL 4 HEPTÈNE 4



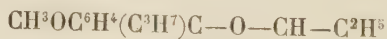
— On déshydrate par chauffage en présence de ponce sulfurique l'anisyl 4 heptanol 4, lui-même obtenu en condensant en solution étherée l'anisate d'éthyle avec le bromure de magnésium propyle. Le produit brut obtenu par décomposition du complexe a été déshydraté immédiatement, sans en isoler l'alcool pur.

A une solution étherée de bromure de magnésium propyle préparée à partir de 36 g. (3 mol.) de magnésium et 18 g. (3 mol.) de bromure de propyle, on ajoute goutte à goutte 90 g. (1 mol.) d'anisate d'éthyle dilué dans deux fois son volume d'éther anhydre. On décompose par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. Les éthers d'épuisement, séchés sur sulfate de soude anhydre, sont évaporés au bain-marie. On chauffe le résidu une dizaine de minutes à reflux avec de la ponce sulfurique, puis, après séparation de la ponce, on distille 65 g. de carbure passant à 260° sous 760 mm. (Rendement 65 %).

C'est un liquide jaune, d'odeur grasse, mais possédant un fonds agréable, de densité $D_0^4 = 0,970$, d'indice $n_D^{15} = 1,528$.

Analyse : Substance : 0,1313 ; CO^2 : 0,3925 ; H^2O : 0,113 ; C % : 81,5 ; H % : 9,64. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{O}$, C % : 82,3 ; H % : 9,64.

OXYDE D'ANISYL 4 HEPTÈNE 4.



A une solution étherée d'acide perbenzoïque renfermant 1 g. 75

d'oxygène actif par litre (excès de 1/10) on ajoute 20 g. d'anisyl 4 heptène 4 dissous dans 50 cm³ d'éther. L'oxydation se fait normalement et est terminée en deux jours au bout desquels on neutralise les éthers par la soude au 1/10. Après séchage sur sulfate de soude et évaporation au bain-marie, l'oxyde brut ainsi formé est distillé dans le vide. On recueille d'abord un peu de carbure passant jusqu'à 150° sous 18 mm., puis, de 150° à 160°, l'oxyde.

Une seconde distillation sur la deuxième fraction fournit 8 g. d'oxyde passant à 285° sous 760 mm. (Rendement 31 %).

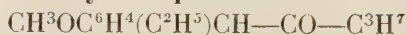
C'est un liquide jaune épais, d'odeur plutôt agréable, d'indice $n_D^{15} = 1,525$.

Analyse : Substance : 0,4159; H²O : 0,0937; O² : 0,3324. Trouvé, C % : 75,8; H % : 8,98. Calculé pour C¹⁴H²⁰O², C % : 76,3; H % : 0,09.

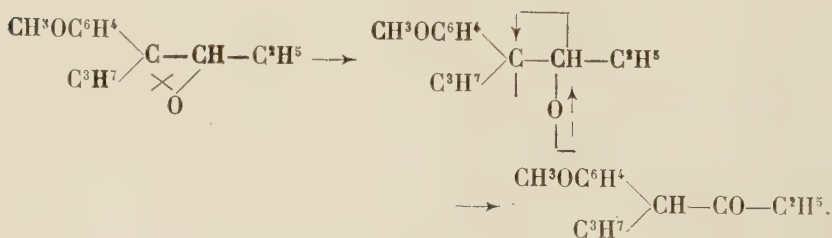
ISOMÉRIISATION DE L'OXYDE D'ANISYL 4 HEPTÈNE 4. — FORMATION D'ANISYL 4 HEPTANONE 5. — L'isomérisation de l'oxyde obtenu est extrêmement difficile, et n'est obtenue que par des méthodes brutales. Il a fallu, pour obtenir l'anisyl heptanone, isomériser l'oxyde par l'acide sulfurique concentré. Comme on peut toujours craindre que dans de telles conditions, la réaction ne se passe anormalement, on a chauffé à reflux l'oxyde sans addition d'aucun réactif, jusqu'à obtenir son isomérisation, après 10 heures de chauffage. Les deux procédés ont fourni le même produit unique, ce qui justifie l'emploi de l'acide concentré. A 100 cm³ d'acide sulfurique refroidi à —5°, on ajoute goutte à goutte 8 g. d'oxyde. La solubilisation est immédiate et accompagnée d'une intense coloration brune. Après 10 minutes de contact, on jette sur de la glace, épuise à l'éther, puis on évapore les éthers séchés et neutralisés. Le produit brut d'isomérisation fournit au contact d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide, une semicarbazone qui, après deux cristallisations dans l'alcool, fond à 129° au bain d'acide. Régénérée à partir de sa semicarbazone, l'anisyl 4 heptanone 5 pure distille à 273° sous 760 mm. Son indice est $n_D^{15} = 1,521$.

Analyse de la semicarbazone (Dumas) : Substance : 0,409; volume d'azote : 14 cm³ 3; H : 769,6; t : 17°; 1 cm³, 1 mg, 1702. Trouvé N % : 15,3. Calculé pour C¹⁵H²³O²N³, N % : 15,16.

Préparation de l'anisyl 3 heptanone 4



La déshalogénéation de l'iodhydrique de l'anisyl 3 heptanediol 3,4, obtenue par action de l'acide hypoiodeux sur l'anisyl 4 heptène 4, a été employée comme méthode de préparation de cette cétone. Les capacités affinitaires ajoutées de l'anisyle et du propyle, supérieures à la somme de celles de l'éthyle et de l'hydrogène, déterminent la fixation de l'iode sur le carbone monosubstitué. L'aptitude migratrice de l'anisyle, supérieure à celle du propyle, ne laisse alors aucun doute que la déshalogénéation fournisse l'anisyl 3 heptanone 4 suivant le schéma :



Ces prévisions ont été, dans la suite, entièrement confirmées par un travail de Mlle Gombinska (1) qui a pu préparer l'anisyl 3 heptanone 4 par une méthode entièrement différente, l'éthylation de l'anisyl pentanone 2, $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}^3\text{H}^7$.

A 20 g. d'anisyl 4 heptène 4 (1 Mol.) en solution dans 100 cm³ d'éther hydraté tenant en suspension 10 g. 8 (1/2 Mol.) d'oxyde jaune de mercure, on ajoute par petites portions, et en agitant 25 g. (2 Mol.) d'iode. Après addition de la totalité de l'iode, les éthers, séparés de l'iodure mercurique par décantation, sont décolorés par agitation avec une solution d'hyposulfite de soude. On les sèche, et on y ajoute 22 g. (4 Mol.) de potasse finement pulvérisée. On décante au bout de 24 heures. Le résidu de l'évaporation des éthers au bain marie est rectifié dans le vide. On recueille 14 g. d'anisyl 3 heptanone 4 passant à 165° s/25 mm. (Rend. 60 %).

C'est un liquide assez mobile, très peu coloré, d'odeur douce, de densité à 0° $D_0^{40}=1,019$, d'indice $n_D^{45}=1,511$. Il donne facilement une semicarbazone fusible à 137° au bain d'acide après

(1) Mlle GOMBINSKA, *loc. cit.*

crystallisation dans l'alcool et un oxime fusible à 87°-88° au bain d'acide.

Dosage d'azote de l'oxime (microkjehldal) subst. pesée : 8,8378 ; Analyse sur 0,00754 g. ; 1 cm³ HCl N/50=0,0002 g. d'azote ; nb de cm³ d'HCl N/70 employés || 2 cm³ 20 ; Trouvé : N % : 5,82 ; Calculé pour C¹⁵H²¹O²N : N % : 5,95.

III. — ETUDE DE L'ISOMERIE STERIQUE DES ANISYL 1 ETHYL 2 HEXANEDIOLS 1,2



Synonyme : anisyléthylbutylglycols α et β (1).

Les deux isomères stériques de l'anisyléthylbutylglycol ont été préparés, l' α par action du bromure de magnésium butyle sur l'anisyl 1 butanolone 1,2, le β par condensation de l'anisyl 1 hexanolone 1,2 avec le bromure de magnésium éthyle.

PRÉPARATION DE L'ISOMÈRE α — A une solution éthérée préparée par action de 69 g. de bromure de butyle (5 M.) sur 12 g. de magnésium (5 mol.), on ajoute goutte à goutte 19 g. (1 M) d'anisyl 1 butanolone 1,2 diluée dans son volume d'éther anhydre. La réaction, vive, est terminée par un chauffage de une heure au bain-marie. Après décomposition du complexe on épuise à l'éther. Les éthers, séchés sur sulfate de soude anhydre, sont évaporés au bain-marie. L'huile résiduelle se prend peu à peu en une masse facilement recristallisable dans l'éther de pétrole. On recueille 9 g de glycol pur (Rendement 40 %).

C'est une poudre blanche amorphe, de saveur fraîche, douée de propriétés hypnotiques (2), soluble dans la plupart des solvants usuels. Son point de fusion pris au bain d'acide est 74°.

Analyse : Subst. : 0,1342 ; CO² : 0,3475 ; H²O : 0,115. Trouvé C : 70,7 % ; H : 9,53 %. Calculé pour C¹⁵H²⁴O³, C % : 71,43 ; H % : 9,53.

PRÉPARATION DE L'ISOMÈRE β — La recherche de l'isomère β a nécessité la préparation d'un cétole non encore décrit, l'anisyl 1

(1) MC KENZIE, E. M. LUIS, TIFFENEAU, WEILL, *Bull. Soc. Ch.*, 1929, 45, 414.
(2) Jeanne LEVY, *C. R. Soc. Biol.*, 1927, 47, 1226.

hexanolone 1,2, qui, condensé avec le bromure de magnésium éthyle fournit le glycol.

Préparation de l'anisyl 1 hexanolone 1,2. — La condensation du nitrile anisylglycolique avec le bromure de magnésium butyle n'ayant fourni que l'alcool de réduction, ce cétol a été préparé par action de l'amide anisylglycolique sur le bromure de magnésium butyle. A une solution étherée étendue préparée en faisant réagir 123 g. (8 M.) de bromure de butyle sur 21 g. (8 M.) de magnésium, on ajoute par petites portions 20 g. (1 Mol.) d'amide anisylglycolique finement pulvérisée. Après un chauffage de deux heures au bain-marie, on décompose comme à l'ordinaire.

Les éthers d'épuisement séchés sont évaporés au bain-marie et le résidu distillé dans le vide. On recueille 8 g. de cétone alcool passant à 204° sous 24 mm. (Rendement 30 %.)

L'anisyl 1 hexanolone 2 est un liquide épais de couleur jaune, réduisant la liqueur de Fehling, ne donnant ni semicarbazone ni oxime solides.

Analyse : Subst. : 0,1495 ; CO² : 0,3832 ; H²O : 0,1082. Trouvé C % : 69,9 ; H % : 8,04. Calculé pour C¹³H¹⁸O³, C % : 70,1 ; H % : 8,10.

PRÉPARATION DU GLYCOL β. — Dans une solution étherée préparée en faisant réagir 16 g. (4 Mol.) de bromure d'éthyle sur 3 g. 4 (4 mol.) de magnésium on verse goutte à goutte 8 g. (1 mol.) de cétol. On termine la réaction par un chauffage de 2 heures au bain-marie. Le complexe, décomposé par la glace et l'acide sulfurique au 1/5, est épuisé à l'éther. Les éthers, séchés sur sulfate de soude anhydre et évaporés au bain-marie, laissent une masse recristallisable dans l'éther de pétrole, pour donner 2 g. 5 (Rend. 30 %) de glycol pur fusible à 65° 5-66° 5 au bain d'acide.

C'est une poudre blanche, de saveur fraîche, douée de propriétés hypnotiques nettes, plus marquées que celles de l'isomère α, comme l'ont montré les expériences de Mlle J. Lévy (1).

Le point de fusion du mélange des deux isomères α et β est assez fortement abaissé.

Analyse : Subst. : 0,1598 ; CO² : 0,4178 ; H²O : 0,1360. Trouvé C % : 71,27 ; H % : 9,45. Calculé pour C¹³H²⁴O³, C % : 71,43 ; H % : 9,53.

(1) Jeanne LEVY, C. R. Soc. Biol., 1927, 47, 1226.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'ISOMERIE STERIQUE ET DE LA DESHYDRATATION DE L'ANISYL 1 PHENYL 2 BUTANEDIOL 1,2. ISOMERISATION DE L'OXYDE D'ANISYL 1 PHENYL 1 BUTANONE 2.

1. — Etude de l'isomérisation stérique et de la déshydratation de l'anisyl 1 phényl 2 butanediol 1,2 (1).



Synonyme : Anisylphényléthylglycols α et β

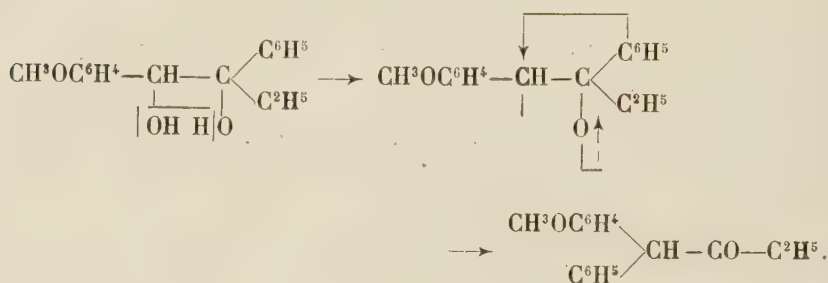
La préparation des deux isomères stériques de l'anisylphényléthylglycol a été effectuée par l'intervention de l'ordre d'introduction dans sa molécule des deux radicaux éthyle et phényle (2). L'isomère α s'obtient en faisant réagir le bromure de magnésium phényle sur l'anisyl 1 butanolone 1,2 ; l'isomère β par condensation du bromure de magnésium éthyle avec la paraméthonybenzoïne. Ces deux isomères sont cristallisés et possèdent des points de fusion différents. Leur mélange est fusible à une température inférieure à celle du point de fusion le plus bas.

Déshydratés par la chaleur, l'acide sulfurique à 50 % ou l'acide concentré, ils ont donné le même et unique produit combinable à la semi-carbazide, et identifié avec l'anisyl 1 phényl 1 butanone 2 par sa transformation en anisylphénylcétone par coupure suivie d'oxydation. La déshydratation s'effectue donc par élimination de l'oxhydride secondaire, et est suivie de la migration du phényle dont l'aptitude migratrice s'est toujours mon-

(1) Tous les essais de préparation de l'anisyl 1 phényl 2 propanediol 1,2, dont nous nous étions proposé l'étude, ont été abandonnés momentanément par suite de l'anomalie constatée dans l'action de l'iodure de magnésium méthyle sur la méthoxybenzoïne. Cette réaction fournit toujours, en assez grande quantité, un produit bien cristallisé, fusible à 100° au bain d'acide, présentant les caractères d'un corps éthylénique, et dont l'analyse indique les pourcentages de 85 % en carbone et 7 % en hydrogène. L'étude de cette réaction sera reprise ultérieurement.

(2) MC KENZIE, E. M. LUIS, TIEFFENAU, WEILL, *Bull. Soc. Ch.* 1929, 45, 414.

trée supérieure à celle de l'éthyle. Le schéma de cette transposition semipinacologique est le suivant :



On voit donc que la somme des capacités affinitaires de l'anisyle et de l'éthyle est supérieure à celle de l'éthyle et du phényle.

PRÉPARATION DE L'ANISYLPHÉNYLÉTHYLGLYCOL



Dans une solution étherée préparée en faisant réagir 146 g. (5 mol.) de bromure de phényle sur 22 g. (5 mol.) de magnésium, on verse goutte à goutte 37 g. (1 mol.) d'anisyl 1 butanolone 1,2. Après un chauffage de une heure au main-marie, on décompose par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. Les éthers d'épuisement sont séchés sur sulfate de soude anhydre, puis évaporés au bain-marie. L'huile résiduelle se prend spontanément en une masse, uniquement constituée par le glycol, si l'on a opéré la condensation du cétol en milieu étendu et rigoureusement anhydre. On peut remarquer en effet, que la gêne qu'apporte avec lui l'emploi du bromure de magnésium phényle par la formation secondaire du diphényle peut être presque entièrement évitée. Il suffit de préparer le réactif de Grignard sur des produits *rigoureusement anhydres*, dans un appareillage très soigneusement séché dans chacune de ses parties, et au sein d'éther dont on a vérifié qu'il ne contenait plus trace d'humidité par l'addition d'un fil de sodium. Le glycol brut est recristallisé successivement dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, puis dans l'alcool à 90°. On obtient ainsi 18 g. (Rend. 34 %) de glycol cristallisé, fusible au bain d'acide à 93-94°.

Analyse : Subst. : 0,1454; CO² : 0,403; H²O : 0,0936. Trouvé C % : 75,75; H % : 7,16. Calculé pour C¹⁷H²⁰O³. C % : 75 %; H % : 7,35 %.

PRÉPARATION DE L'ANISYLPHÉNYLGLYCOL β. — La recherche de ce glycol a nécessité la préparation de paraméthonybenzoïne obtenue par action du bromure de magnésium phényle sur l'amide anisylglycolique.

Paraméthonybenzoïne CH³OC⁶H⁴CHOH-CO-C⁶H⁵ (1)

- A une solution éthérée étendue de bromure de magnésium phényle préparée par action de 236 g. (8 Mol.) de bromobenzène sur 36 g. (8 Mol.) de magnésium, on ajoute par petites portions 34 g. (1 Mol.) d'amide anisylglycolique finement pulvérisée. L'amide ne réagit pas immédiatement à froid. On chauffe au bain-marie; mais la réaction amorcée, l'addition d'amide suffit à maintenir la température. On cesse alors de chauffer. Le complexe est décomposé par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. Les éthers d'épuisement, évaporés après séchage, laissent une huile qu'on rectifie dans le vide. On sépare la fraction passant jusqu'à 210° sous 15 mm., puis on recueille 15 g. (Rend. 33 %) de cétol passant à 226° sous 18 mm.

C'est un liquide épais, jaune, qui ne tarde pas à se prendre en une masse facilement recristallisable dans l'éther, ou le chloroforme et l'éther de pétrole. On obtient alors des cristaux blancs fusibles à 100—101° au bain d'acide, réduisant la liqueur de Fehling. La semicarbazone, très péniblement obtenue, fond à 206° au bloc Maquenne, après cristallisation dans le chloroforme. L'oxime se fait plus facilement, et fond à 132° au bloc Maquenne, après cristallisation dans l'alcool.

Analyse du cétol : Subst. : 0,1541; CO² : 0,4214; H²O : 0,0814. Trouvé C % : 74,5; H % : 5,86. Calculé pour C¹⁵H¹³O³. C % : 74,3; H % : 5,78.

Analyse de l'oxime (microkjehldal). Subst. pesée : 0 g. 056; Dosage sur : 0 g. 0112. 1 cm³ d'HCl N/70 correspond à 0002 N; nb. de cm³ HCl N/70 : 3,03 cm³. Trouvé N % : 5,41. Calculé pour C¹⁵H¹⁵O²N % : 5,41 %.

ANISYLPHÉNYLÉTHYLGLYCOL β. — Dans une solution éthérée de bromure de magnésium éthylique préparée en faisant réagir 28 g. (5 Mol.) de bromure d'éthyle sur 6 g. (5 Mol.) de magnésium,

(1) ASAHINA et TERESAKA, *J. Pharm. Soc. Japon.* 1923, 494, 219.

On verse goutte à goutte 12 g. 5 de cétole dissous dans l'éther anhydre. La réaction, vive, est terminée par un chauffage de une heure au bain-marie. On décompose par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. Les éthers d'épuisement sont évaporés au bain-marie, puis entraînés à la vapeur d'eau pendant huit heures. Après un nouvel épuisement à l'éther et distillation au bain-marie, on obtient, au bout de quelques jours, une prise en masse du glycol qui, après mise sur plaque, est mis à cristalliser dans l'alcool, puis la benzine et l'éther de pétrole. On obtient alors environ 4 g. de glycol (Rend. 25 %).

L'anisyl 1 phényl 2 butanediol 1,2 est un solide blanc, très bien cristallisé, fusible à 112-113° au bain d'acide. Le point de fusion du mélange de deux isomères α et β est inférieur au point de fusion de l'isomère α .

Analyse : Subst. : 0,175 — CO_2 : 0,479 ; H_2O : 0,444 ; Trouvé : C % : 74,6 ; H % : 7,24 % ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{20}\text{O}^3$; C % : 75 % ; H % : 7,35 %.

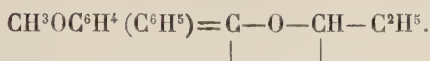
DÉSHYDRATATION DE L'ANISYL 1 PHÉNYL 2 BUTANEDIOL 1,2. — Ce glycol a été successivement déshydraté par la chaleur, l'acide sulfurique à 50 % et l'acide sulfurique concentré.

a) *Déshydratation par la chaleur*. — On chauffe l'un ou l'autre des isomères à reflux pendant quelques minutes, puis on distille grossièrement. L'huile obtenue est immédiatement mise en contact avec une solution hydroalcoolique de semi-carbazide, et donne assez rapidement une précipitation de semicarbazone. Recristallisée dans l'alcool, cette dernière fond à 188° au bain d'acide et est identifiée avec celle de l'anisyl 1 phényl 1 butanone 2.

b) *Déshydratation par l'acide sulfurique à 50 %*. — On chauffe à reflux pendant une demi-heure 10 g. de glycol avec 150 cm³ d'acide sulfurique à 50 %. Après refroidissement on épuise à l'éther. Les éthers, neutralisés au carbonate de soude et séchés sur sulfate de soude, sont évaporés au bain-marie. L'huile résiduelle, mise au contact de semi-carbazide dans les conditions habituelles, précipite abondamment une semi-carbazone fusible à 188° après deux recristallisations dans l'alcool, identique à la semicarbazone obtenue par la déshydratation par la chaleur.

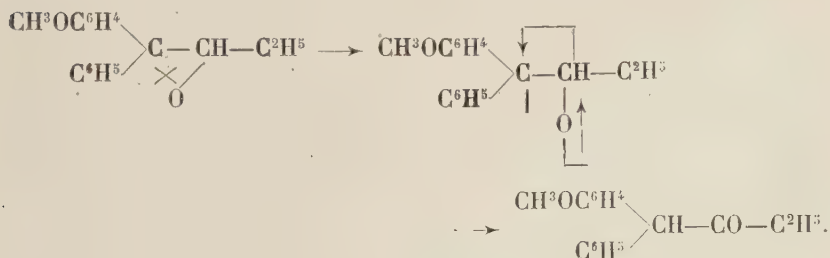
c) *Déshydratation par l'acide sulfurique concentré.* — Dans 100 cm³ d'acide sulfurique concentré, refroidi à —5°, on projette par petites fractions, et en agitant, 4 g. de glycol finement pulvérisé. Une coloration intense se produit. Au bout de un quart d'heure, on décompose par la glace. La coloration disparaît. On épuise à l'éther. On neutralise, sèche et évapore les éthers au bain-marie. Le résidu est distillé dans le vide et passe à 210° sous 15 mm. L'identification de ce produit à celui que fournit la déshydratation par l'acide sulfurique à 50 % a été faite par comparaison directe des semicarbazones.

II. — Etude de l'isomérisation de l'oxyde d'anisyl 1 phényl 1 butène 1



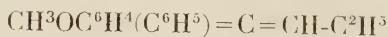
Cet oxyde a été préparé par action de l'acide perbenzoïque en solution étherée sur l'anisyl 1 phényl 1 butène 1, lui-même obtenu par déshydratation de l'anisyl 1 phényl 1 butanol 1. Isomérisé par la chaleur, cet oxyde a fourni quantitativement un produit unique combinable à la semicarbazide, identique à l'anisyl 1 phényl 1 butanone 2 obtenue dans la déshydratation de l'anisyl 1 phényl 2 butanol 1,2. La rupture du pont oxydique a donc lieu entre l'oxygène et le carbone substitué par l'anisyle et le phényle, comme pouvaient le faire prévoir les fortes capacités affinitaires de ces noyaux, opposées à celles de l'hydrogène et de l'éthyle. La migration consécutive de l'hydrogène montre que, dans le cas étudié, l'aptitude migratrice de celui-ci est supérieure à celle de l'éthyle.

Le schéma de l'isomérisation est le suivant :



L'identité du produit obtenu a été démontrée par ses transformations successives en anisylphénylméthane par action de la potasse alcoolique, puis par oxydation chromique de ce carbure en anisylphénylcétone.

PRÉPARATION DE L'ANISYL 1 PHÉNYL 4 BUTÈNE 1



L'anisyl 1 phényl 1 butène 1 a été préparé par déshydratation de l'anisyl 1 phényl 1 butanol 1, lui-même obtenu en condensant l'anisylphénylcétone (1) en solution étherée avec le bromure de magnésium propyle. A une solution étherée, obtenue en faisant réagir 50 g. de bromure de propyle (2 mol. 1/2) sur 8 g. (2 mol. 1/2) de magnésium, on ajoute par petites portions 42 g. d'anisylphénylcétone. Après un chauffage de une heure au bain-marie, on décompose par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. Les éthers d'épuisement, séchés sur sulfate de soude anhydre, sont évaporés au bain-marie. L'huile résiduelle, composée en majeure partie de carbure, est distillée à 220°-222° sous 30 mm. Un peu de carbinol se dépose, qui, recristallisé dans l'alcool méthylique, fond à 59°-60°. Comme l'obtention du carbinol pur ne présentait pas d'intérêt, on a déshydraté le produit brut de la réaction de Grignard par simple distillation sous 40 mm. On recueille ainsi 39 g. d'anisyl 1 phényl 1 butène 1 (Rend. 85 %).

C'est un liquide huileux, jaune, sans odeur caractéristique, fixant quantitativement le brome sur sa double liaison. Sa densité à 0° est $D_0^4=1,056$, son indice $n_D^{15}=1,589$.

Analyse : Subst. : 0,4518; CO^2 : 0,4745; H^2O : 0,4014. Trouvé, C % : 85,2; H % : 7,49. Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{O}$, C % : 85,7; H % : 7,56.

PRÉPARATION ET ISOMÉRISATION DE L'OXYDE D'ANISYL 1 PHÉNYL 1 BUTÈNE 1 $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4(\text{C}^6\text{H}^5)=\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{C}^2\text{H}^5$. — On ajoute

à 300 cm³ d'une solution chloroformique d'acide perbenzoïque renfermant 1 g. 76 d'oxygène actif (excès de 1/10) 23 g. 8 d'anisyl 1 phényl 1 butène 1 dilué dans 40 cm³ de chloroforme.

(1) GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *Ber.* 1889, 23, 1204.

HELL, STOCKMAYER, *Ber.* 1904, 37, 225.

L'oxydation, suivie par des dosages d'oxygène actif, est terminée après un jour. On neutralise alors le chloroforme par la soude au 1/10. Le chloroforme évaporé au bain-marie, une petite partie de l'huile résiduelle est mise au contact d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide, et fournit une semicarbazone fusible à 182°.

L'oxyde s'étant en partie isomérisé, on n'en a pris aucune constante physique. L'isomérisation est terminée par une distillation à la pression ordinaire. Le produit d'isomérisation passe à 320° sous 760 mm. C'est un liquide jaune quantitativement combinable à la semicarbazide en solution hydroalcoolique pour fournir une semicarbazone, fusible à 189° au bain d'acide après deux cristallisations dans l'alcool.

Analyse de la semicarbazone (Dumas). — Subst. : 0,4252; vol. d'N : 14 cm³ 9; H : 767°; t : 17 ; 1 cm³ N → 1 mg. 1661. Trouvé N % : 13,8, calculé pour C¹⁸H²⁴O²N³ : N : 13,5 %.

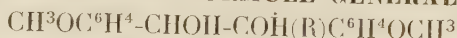
Identification du produit d'isomérisation de l'oxyde d'anisyl 1 phényl 1 butène 1. — 4 g. de produit pur, obtenu par déboulement de sa semicarbazone au moyen d'acide sulfurique au 1/10, sont chauffés à reflux au bain-marie pendant trois heures avec 30 cm³ d'une solution alcoolique contenant 6 g. de potasse. Après refroidissement, on épuise la solution alcaline à l'éther. Les éthers, neutralisés par l'acide chlorhydrique dilué, puis séchés sur sulfate de soude, sont évaporés au bain-marie. Le résidu est distillé à la pression atmosphérique, et l'on recueille 3 g. d'une huile passant à 310°. Ce produit est identique à l'anisylphénylméthane décrit dans la littérature (1), comme l'a prouvé son oxydation en anisylphénylcétone.

Oxydation chromique de l'anisylphénylméthane. — On fait bouillir à reflux pendant vingt minutes, 1 g. du carbure de coupure avec le volume calculé d'une solution acétique d'acide chromique. On jette dans l'eau et épuise à l'éther. Les éthers, lavés à l'eau et neutralisés par du carbonate de soude au 1/10, sont évaporés au bain-marie. Le résidu se prend en une masse cristalline, qui, recristallisée dans l'alcool, fond à 61-62°, et est identifiée à l'anisylphénylcétone.

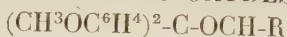
(1) GOLDSCHMIDT*, LARSEN, *Zeit. f. Ph. Chem.* 1904, 48, 429.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ISOMERIE STERIQUE ET DE LA DESHYDRATATION DES GLYCOLS DE FORMULE GENERALE



ET DE L'ISOMERISATION DES OXYDES DE TYPE

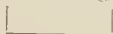


Les dianisylalcoylglycols ont été préparés en condensant l'anisole avec un bromure de magnésium alcoyle.

Tandis que le dianisylméthylglycol est liquide, son homologue supérieur le dianisyléthylglycol est cristallisé.

La préparation des isomères α qui ne paraissait pas devoir soulever de difficulté, a toujours fourni des glycols liquides. Obtenus par condensation des cétoles correspondants avec le bromure de magnésium anisyle, la seule preuve qu'on puisse apporter de leur individualité propre réside dans le fait que, purifiés par un entraînement prolongé à la vapeur d'eau, ils restent liquides, même en présence d'une amorce des glycols β . L'individualité des deux isomères n'est pas assez bien établie dans ces conditions pour qu'il soit intéressant d'en signaler en détail la préparation. Il ne sera donc fait mention dans ce chapitre que de la préparation des isomères dont on a étudié la déshydratation.

I. — ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU DIANISYL 1.2 PROPANEDIOL 1.2 $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-COH(CH}^3\text{)C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3$ β ET DE L'ISOMERISATION DE L'OXYDE DE DIANISYL 1.1 PROPENE 1 $(\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4)^2\text{=C-O-CH-CH}^3$.



§ 1. — Etude de la déshydratation du dianisyl 1.2 propanediol $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-COH(CH}^3\text{)C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3$

Syn. dianisylméthylglycol.

L'action de la chaleur ou de l'acide sulfurique à 50 % sur ce glycol a fourni le dianisyl 2,2 propanal dont la formation ré-

de magnésium méthyle avec l'anisoïne, préparée en chauffant à reflux l'aldéhyde anisique en milieu hydroalcoolique en présence de cyanure de potassium pur (1). A une solution étherée préparée en faisant réagir 142 g. (5 mol.) d'iodure de méthyle sur 24 g. (5 mol.) de magnésium, on ajoute par petites portions 54 g. (1 mol.) d'anisoïne finement pulvérisée. La réaction est terminée par un chauffage de deux heures au bain marie. On décompose après 12 heures par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. On lave les éthers avec une solution d'hyposulfite de soude pour éliminer les traces d'iode qui pourraient se trouver solubilisées dans l'éther. Les éthers séchés sont évaporés au bain-marie. Le résidu huileux, à odeur nette de moisi, est distillé sous pression réduite. On recueille 35 g. de glycol passant à 190° sous 2 à 3 mm. (Rendement 65 %.)

C'est un liquide très épais, jaune pâle, sans odeur bien nette. Mis en présence de semicarbazide en solution hydroalcoolique, il fournit un peu de semicarbazone. Aussi, sa pureté n'étant pas suffisante, n'en a-t-on pris aucune constante physique. Distillé à 243° sous 14 mm. sans déshydratation visible et abandonné à lui-même pendant une dizaine de jours en présence d'un peu d'alcool à 95°, il laisse déposer un produit fusible à 176°, dont l'analyse a donné les pourcentages de 72,4 % en C et 6,6 % en H ; O : 21,11 %.

Analyse du produit fusible à 176° : Substance : 0,1033 CO₂ : 0,2739 ; H₂O : 0,0614 ; Trouvé, C % : 72,4 ; H % : 6,59.

DÉSHYDRATATION DU DIANISYL 1.2 PROPANEDIOL 1.2. — Ce glycol a été déshydraté soit à la pression ordinaire, soit par chauffage à reflux en présence d'agents acides :

a) *Action de la chaleur*. — On chauffe à reflux en présence d'un peu d'aggloméré de terre d'infusoires 10 g. de glycol pendant 10 minutes. Une distillation sommaire fournit un peu d'un produit combinable à la semicarbazide. Cette semicarbazone, fusible à 180°, est identifiée avec celle que fournit le produit de déshydratation du glycol par l'acide sulfurique à 50 %.

b) *Action de l'acide sulfurique à 50 %*. — On chauffe à

(1) BÖSLER. *Ber.* 1881, 14, 326.

reflux 10 g. de glycol avec 150 cm³ d'acide sulfurique à 50 % pendant 1/4 d'heure. Après refroidissement, on épuise à l'éther. Les éthers, neutralisés par une solution de carbonate de soude au 1/10, sont séchés sur sulfate de soude anhydre, puis évaporés au bain-marie. L'huile résiduelle est distillée dans le vide. On recueille 8 g. d'un produit passant à 170°-172° sous 2 mm., d'indice $n_D^{15} = 1,585$, réduisant le nitrate d'argent ammoniacal, et fournissant au contact d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide, une semicarbazone, peu soluble dans l'alcool, et qui, après deux cristallisations dans ce solvant, fond à 184° au bloc Maquenne. L'oxime s'obtient facilement. Cristallisé à plusieurs reprises dans l'alcool à 95° il est fusible à 125° au bloc Maquenne.

Analyse du produit de deshydratation : Substance : 0,1685; CO² : 0,469; H₂O : 0,1023; Trouvé. C : 75,8 % H : 6,74 %. Calculé pour C¹²H¹⁸O³ : C % : 75,5; H % : 6,66.

Dosage d'azote (microkjehldal). Substance : 0,0183. Dosage sur 0,00366g.; 1 cm³ HCl N/70 → 0,0002 g. N; HCl N/70 : 0,9 cm³; Trouvé, N % : 4,92. Calculé pour C¹²H²¹O³N² : N % : 4,91 %.

La déshydratation par l'acide sulfurique à 50 % a fourni le dianisyl 2,2 propanal, dont l'identification sera décrite ci-dessous:

c) *Action de l'acide sulfurique concentré*. — Dans 100 cm³ d'acide sulfurique concentré refroidi à -5°, on verse goutte à goutte, en agitant, 5 g. de glycol. Une intense coloration violacée se produit. Quelquefois une couche de résine protectrice entoure chaque goutte de glycol, dès son contact avec l'acide. L'agitation ne suffit alors plus à assurer sa solubilisation. Aussi a-t-on dissous le glycol dans le minimum nécessaire d'alcool absolu, avant de faire agir sur lui l'acide concentré. La réaction est difficile à bien conduire, car on ne doit ni l'écourter, ni la prolonger au point de dégrader la molécule. Avec quelque habitude on remarque la formation des résines à une certaine matité de la surface libre de l'acide, puis à la viscosité croissante du liquide. C'est alors qu'il faut jeter sur de la glace. La coloration ne disparaît qu'en partie et, après épuisement à l'éther, les eaux acides restent beaucoup plus colorées que l'éther. Les éthers neutralisés et séchés sont évaporés au bain-marie. L'huile brune rési-

duelle est grossièrement distillée dans le vide pour en séparer les résines, puis immédiatement mise au contact d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide. Il précipite au bout de quelques jours une unique semicarbazone dont le point de fusion s'élève par des cristallisations successives de 155° à 162° au bloc Maquenne. Mélangée avec celles du dianisyl 2.2 propanal, de la dianisyl 1.1 propanone 2, de la dianisyl cétone, elle s'en est montrée différente. Elle est identique à celle de la dianisyl 1.2 propanone 1 préparée synthétiquement.

Identification du produit de déshydratation par l'action de l'acide sulfurique à 50 %. — L'analyse de la semicarbazone ayant montré que ce produit répondait bien à la formule de l'aldéhyde présumé, on a tenté avec succès la réduction du nitrate d'argent ammoniacal. D'autre part, l'abaissement constant des points de fusion des mélanges de la semicarbazone de ce corps avec celles des cétones qui auraient pu se former, indique qu'on est bien en présence d'aldéhyde. Enfin sa transformation en une cétone isomère connue sous l'influence de l'acide sulfurique concentré en apporte la meilleure preuve. C'est cette transposition aldéhydo-cétonique que nous allons étudier.

Dans 100 cm^3 d'acide sulfurique concentré refroidi à -5° , on verse goutte à goutte 5 g. d'aldéhyde. On est obligé, ou de rechauffer légèrement (à 25°) l'aldéhyde pour le rendre plus fluide, ou de le diluer dans un peu d'alcool absolu, si l'on veut éviter une mauvaise solubilisation dans l'acide. Les mêmes signes que ceux décrits pour la déshydratation du glycol peuvent être observés ici, et l'on jugera de la même façon la limite maxima d'action. On jette sur de la glace. La coloration qui s'était formée persiste en partie et passe dans les eaux. On épuise à l'éther. Les éthers neutralisés et séchés sont évaporés au bain-marie. Une distillation sommaire sépare des résines un liquide qui, mis au contact d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide précipite une semicarbazone fusible à 111° après une cristallisation dans l'alcool, identique à une des formes de la semicarbazone de la dianisyl 1 propanone 2 préparée synthétiquement. Recristallisée plusieurs fois dans l'alcool et l'éther de pétrole, l'éther acétique et l'éther de pétrole, le xylol et l'éther de pétrole, son point de fusion est monté jusqu'à 135° au bain de mercure.

(1 mol.) d'anisol et 80 g. (1 mol.) de chlorure de propionyle on ajoute par petites fractions 80 g. de chlorure d'aluminium anhydre finement pulvérisé. La réaction, vive, est terminée par un chauffage de 2 heures au bain-marie. Après 24 heures on décompose par la glace et l'acide chlorhydrique au 1/5 le complexe formé. On épuise les eaux au sulfure de carbone et l'on décante. Le sulfure de carbone est neutralisé par la soude au 1/10, séché sur du sulfate de soude anhydre, puis évaporé au bain-marie, enfin dans le vide. Le liquide se prend alors en une masse qu'on essore, et qui, recristallisée dans l'alcool à 90° constitue le carbure fusible à 100°-101° au bain de mercure (1).

C'est un produit blanc, bien cristallisé, peu soluble dans l'alcool et les solvants usuels. Il fixe quantitativement le brome en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Analyse : Substance : 0,1622; CO_2 : 0,4832; H_2O : 0,1034; Trouvé, C% : 81,24; $\text{H}_2\text{O}\%$: 7,01. Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{16}\text{O}^2$: C% : 80,4; H% : 7,08%.

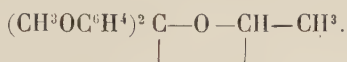
FIXATION D'ACIDE HYPOIODEUX SUR LE DIANISYL 1,1 PROPÈNE 1 ET DÉSHALOGÉNATION DE L'IODHYDRINE OBTENUE. PRÉPARATION DE LA DIANISYL 1,2 PROPANONE 2. — A 8 g. 5 de dianisyl 1,1 propène 1 (1 mol). en partie solubilisé dans 150 cm³ d'éther hydraté tenant en suspension 4 g. 2 (1/2 mol.) d'oxyde jaune de mercure fraîchement précipité, on ajoute par portions 8 g. 4 (2 mol.) d'iode pulvérisé. On agite. La fixation se fait bien en présence d'oxyde jaune précipité récemment par addition d'une solution de sublimé à une solution d'hydroxyde de potassium. L'oxyde jaune du commerce n'est pas si actif, et la fixation d'acide hypoiodéux se fait en sa présence avec difficulté et très irrégulièrement. Après addition de la totalité de l'iode, on sépare par décantation les éthers de l'iodure mercurique formé. On décolore par une solution d'hyposulfite de soude, on sèche les éthers, les agite fortement avec une solution très concentrée de nitrate d'argent, jusqu'à ce que l'addition d'une goutte de nitrate n'entraîne plus la formation d'un louche. On filtre et sèche de nouveau les éthers. Évaporés au bain-marie, et distillés, ils fournissent, à côté du carbure initial, la dianisyl 1,2 propanone 2 passant à 222° sous 14 mm.

(1) La constitution de ce carbure a été confirmée par son identification avec le produit de déshydratation du dianisyl 1,1, propanol 1, obtenu par condensation de la dianisyl cétone avec le bromure de magnésium éthylique.

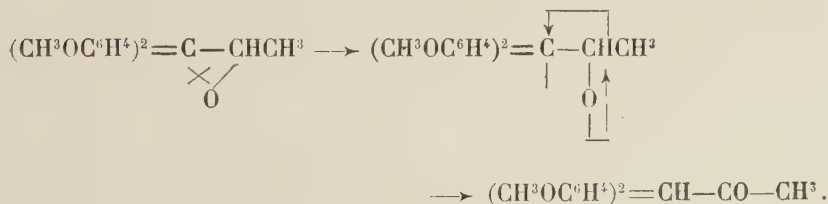
C'est un liquide jaune, épais, d'indice $n_D^{15} = 1,585$. Mis au contact d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide, il fournit une semicarbazone qui, recristallisée dans l'alcool, se présente en beaux cristaux fusibles à 162° - 163° au bain d'acide.

Analyse (Dumas) : Substance : 0,2172; Vol. N : 23,4 cm³; H : 769; t : 17° ; 1 cm³ N $\rightarrow$ 1 mg., 1692; Trouvé, N % : 12,5. Calculé pour C¹⁸H²¹O³N³ : N % = 12,8.

§ 2. — Etude de l'isomérisation de l'oxyde de dianisyl 1, propène 1



Cet oxyde a été préparé en faisant réagir en solution chloroformique étendue l'acide perbenzoïque sur le dianisyl 1,1 propène 1. Son isomérisation s'effectue dans la suite des opérations qui servent à le préparer, si bien que seul son produit d'isomérisation a été étudié. Il a fourni le dianisyl 1,1 propanone 2, dont la coupure chromique en dianisylcétone a démontré l'identité. La rupture du pont oxydique s'est donc faite par le carbone porteur des deux anisyles, comme le faisaient prévoir leurs fortes capacités affinitaires, de beaucoup supérieure à la somme de celles de l'hydrogène et du méthyle. C'est d'ailleurs cette disproportion des capacités affinitaires qui peut expliquer l'isomérisation spontanée de l'oxyde. Une migration consécutive de l'hydrogène a fourni la dianisyl 1,1 propanone 2 suivant le schéma :



PRÉPARATION ET ISOMÉRISEMENT DE L'OXYDE DE DIANISYL 1,1 PROPÈNE 1 $(\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4)^2 = \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{—} \end{array} \text{CH} \text{—} \text{CH}^3$. — A 10 g. de dianisyl 1,1, propène 1 en solution dans 60 cm³ de chloroforme, on ajoute

245 cm³ d'une solution chloroformique d'acide perbenzoïque contenant 0 g. 7 d'oxygène actif (excès 1/10). On refroidit par de l'eau. La fixation terminée après 12 heures, on neutralise le chloroforme par de la soude diluée. Séché sur du sulfate de soude anhydre, il est évaporé au bain-marie. Il y a prise en masse d'un produit qui, essoré et recristallisé deux fois dans l'alcool, fond à 71° au bain d'acide. Une opération conduite un peu trop rapidement avait fourni une assez grande quantité de dianisylcétone, faisant ainsi prévoir la structure de la cétone de transposition. L'oxydation effectuée en solution étendue et à basse température ne fournit pas de dianisylcétone, mais uniquement 6 g. de dianisyl 1 propanone 2 (Rendement 50 %) comme le montre l'oxydation acétochromique. Jamais l'oxyde n'a pu être isolé, son isomérisation s'étant probablement toujours produite dans la solution chloroformique.

Analyse du produit fusible à 71° : Substance : 0,1587 ; CO² : 0,4346 ; H²O : 0,094 ; Trouvé, C % : 75 ; H % : 6,58. Calculé pour C¹⁷H¹⁸O³ : C % : 75,5 ; H % : 6,61.

La dianisyl 1,1 propanone 2 est un corps blanc très bien cristallisé, fusible à 71°, peu soluble dans les solvants usuels. Elle fournit quantitativement un oxime fusible à 125° au bloc Maquenne. La semicarbazone obtenue par action d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide précipite quantitativement au bout de quelques heures. Essorée et recristallisée dans l'alcool, elle fond vers 134° au bain de mercure, laissant un trouble persistant dans un intervalle de température de plusieurs degrés. Une nouvelle cristallisation dans l'alcool abaisse son point de fusion jusque vers 110°. Son analyse correspondant bien à la constitution de la semicarbazone de la dianisyl 1,1 propanone 2, et l'oxydation du produit de régénération fournissant toujours la dianisylcétone, on peut être certain de se trouver en présence d'une semicarbazone polymorphe. On a d'ailleurs pu élever le point de fusion par chauffage et cristallisation dans le xylol, jusqu'à 157°. Pourtant, les cristallisations dans les divers solvants n'ont pas permis d'isoler à l'état pur les deux formes isomères probables, et les identifications faites avec cette semicarbazone sont extrêmement malaisées du fait que l'infinité des mélanges possibles font s'échelonner les points de fusion de 110 à 157°.

Analyse du produit fusible à 110° : Dosage d'azote (Dumas). Substance : 0,480 ; Vol. N : 19,3 cm³ ; H : 769 ; t : 17° ; 1 cm³ N pèse 1 mg., 1692 ; Trouvé, N % : 12,5. Calculé pour C¹⁸H²¹O³N³ : N % : 12,8 %.

L'oxime de la dianisyl 1,1 propanone 2 se fait assez facilement. Recristallisé dans l'alcool, il est fusible à 125° au bain de mercure.

Dosage d'azote (Microkjehldal). Substance pesée : 0,0347 ; Analyse sur 0,00694 g. HCl N/70 : 1,13 cm³ ; 1 cm³ HCl N/70 → 0 g., 0002 N ; Trouvé, N % : 4,42. Calculé pour C¹⁷H¹⁹O³N, N % : 4,71.

IDENTIFICATION DE LA DIANISYL 1,1 PROPANONE 2. — 1 g. de la cétone obtenue par isomérisation de l'oxyde du dianisyl 1,1 propène 1 est chauffé 1/4 d'heure à reflux avec 8 cm³ d'une solution acétique à 10 % d'acide chromique (excès de 50 %). Après refroidissement on jette dans de l'eau. Un produit précipité qu'on essore et qui, recristallisé dans l'alcool, est identifié à la dianisylcétone (F : 141°-142°).

II. — ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU DIANISYL 1,2 BUTANEDIOL 1,2 CH³OC⁶H⁴—CHOH—COH(C²H⁵)C⁶H⁴OCH³ β ET DE L'ISOMERISATION DE L'OXYDE DU DIANISYL 1,1 BUTENE 1 (CH³OC⁶H⁴)₂ = C—O—CH—C²H⁵.

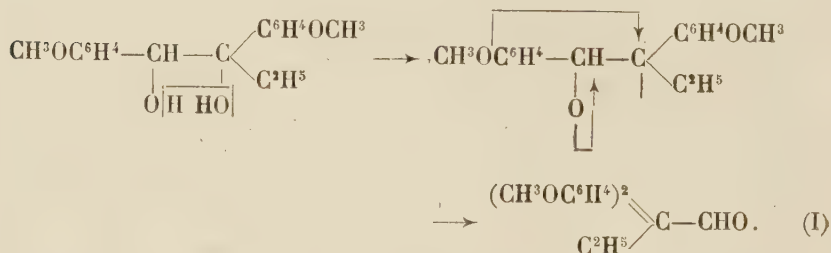
A. — Etude de la déshydratation du dianisyl 1,2 butanediol 1,2



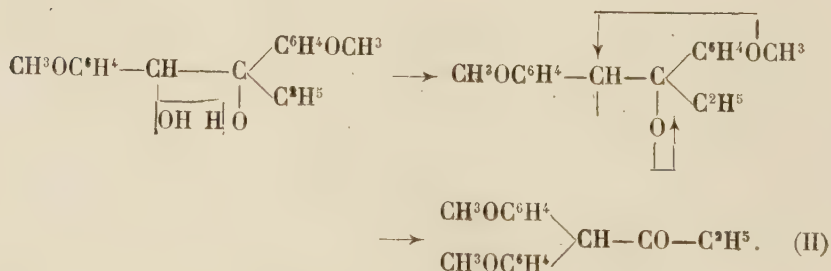
syn. dianisyléthylglycol

Le dianisyléthylglycol, préparé par condensation de l'anisoïne avec le bromure de magnésium éthyle, a été déshydraté par action de la chaleur, des acides sulfuriques à 20, à 50 % et de l'acide sulfurique concentré. L'action de la chaleur ou des acides sulfuriques à 20 et à 50 % a fourni un mélange de dianisyl 1,1 butanone 2 et de dianisyl 3,3 butanal. La prépondérance de formation de la cétone, très marquée dans la déshydratation par la chaleur, est encore nette, quoique moins accusée dans la déshydratation par l'acide sulfurique dilué. Les concentrations décrois-

santes en acide déplacent le sens de la réaction vers la formation de plus en plus favorisée d'aldéhyde, l'acide sulfurique à 20 % fournissant presque exclusivement l'aldéhyde et l'acide à 50 % un mélange où la cétone domine. La déshydratation s'effectue donc de deux façons différentes. Celle qui donne naissance à l'aldéhyde porte sur l'oxhydryle tertiaire, et est suivie de la migration de l'anisyle, suivant le schéma I :



Celle qui fournit la cétone s'effectue par élimination de l'oxhydryle secondaire et migration consécutive de l'anisyle, d'après le schéma II :



Quant à la déshydratation par l'acide sulfurique concentré, elle a fourni exclusivement la dianisyl 1,2 butanone 2, suivant le mécanisme du schéma II.

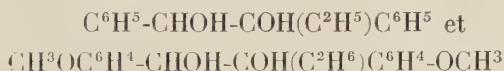
Remarquons que dans aucun cas nous n'avons isolé la dianisyl 1,2 butanone dont la formation résulterait de l'instabilité d'un vinylique formé dans la déshydratation.

A la différence de ce qui se passe avec le dianisylméthylglycol, la déshydratation du dianisyléthylglycol n'est pas comparable à celle du glycol diphényle correspondant. Le tableau suivant montre que le dianisyléthylglycol et le diphényléthylglycol se déshy-

dratent toujours suivant un mode commun, mais qu'ils diffèrent dans leur comportement par la présence pour l'un d'un second mode de déshydratation non observé pour l'autre.

	ACIDE DILUÉ	ACIDE CONCENTRÉ
$C^6H^5CHOH-COH(C^2H^5)C^6H^5 \dots\dots\dots$	semihydrobenzoïnique.	semipinacolique, vinylique.
$CH^3OC^6H^4CHOH-COH(C^2H^5)C^6H^4OCH^3.$	semihydrobenzoïnique. semipinacolique	semipinacolique.

Si l'on se place au point de vue des capacités affinitaires, il faut admettre que l'affinité libre joue un rôle et qu'elle peut être rendue responsable de ces différences de comportement ; car, si l'affinité d'un radical était constante et toujours échangée entièrement on ne s'expliquerait pas comment deux molécules construites sur le même squelette,



et dans lesquelles les deux radicaux identiques phényle ou anisyle paraissent se compenser par une sorte d'équilibre sur les oxhydyles secondaires et tertiaires, se déshydrateraient dans des conditions identiques suivant deux modes différents.

PREPARATION DU DIANISYL 1,2 BUTANEDIOL 1,2



A une solution étherée de bromure de magnésium éthyle préparée en faisant agir 50 g. (2 mol. 5) de bromure d'éthyle sur 13 g. de magnésium (2 mol. 5), on ajoute par petites portions 40 g. (1 mol.) d'anisoïne. Après un chauffage de deux heures au bain-marie, et un repos de douze heures, on décompose par la glace et de l'acide sulfurique à 20 %. Les éthers d'épuisement, séchés sur du sulfate de soude anhydre, sont évaporés au bain-marie. Le glycol brut se prend en une masse qu'on essore et qui, recristallisée deux fois dans l'alcool, fournit 28 g. de glycol pur fusible à 111°-112° au bain d'acide (Rend. 63 %).

C'est un corps blanc amorphe, assez peu soluble dans les solvants usuels.

Analyse : Substance : 0,1224 ; CO_2 : 0,321 ; H_2O : 0,079 ; Trouvé C % : 71,5 H % : 7,17. Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{22}\text{O}^4$ C % : 71,5 ; H % : 7,28.

DÉSHYDRATATION DU DIANISYLÉTHYLGLYCOL. — Nous avons déshydraté le dianisyléthylglycol soit par simple chauffage, soit par ébullition avec de l'acide à 20 0/0, soit par l'acide sulfurique concentré. Nous exposerons ci-dessous les résultats que nous avons obtenus :

a) *Action de la chaleur*. — On chauffe à reflux pendant quelques minutes vers 300° 4 g. de glycol, puis on distille dans le vide. On recueille la fraction passant à 238°-242° sous 14 mm. Mise au contact d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide, elle fournit une semicarbazone très peu soluble dans les solvants usuels, et qui, cristallisée dans l'alcool, est fusible à 154°. Des cristallisations fractionnées nombreuses ont permis d'isoler à partir de cette semicarbazone brute une première semicarbazone très peu soluble dans l'alcool, fusible à 190° au bloc Maquenne, et identifiée avec celle de la dianisyl 1,1 butanone 2 préparée synthétiquement. Les alcools de cristallisation, concentrés au bain-marie laissent déposer une seconde semicarbazone qui, après recristallisations dans l'alcool fond vers 165°. Quelque soin qu'on ait pris dans les cristallisations, et quel qu'ait été le solvant employé, on n'a jamais pu isoler cette dernière semicarbazone à l'état pur. Elle est sans aucun doute constituée en majeure partie par celle du dianisyl 3,3 butanal ; car, isomère, mais différente des semicarbazones des deux cétones, elle reste la seule possibilité acceptable. L'action de l'acide sulfurique concentré sur le produit régénéré à partir de sa semicarbazone, confirme cette manière de voir. On obtient en effet par transposition aldéhydo-cétonique la dianisyl 1,1 butanone 2.

b) *Déshydratation par l'acide sulfurique à 20 %*. — On chauffe à reflux pendant 1 heure 10 g. de glycol avec 150 cm³ d'une solution d'acide sulfurique à 20 %. Une légère coloration rose apparaît. Après refroidissement, on épuise à l'éther. Les éthers sont neutralisés par du carbonate de soude à 10 %, séchés sur du sulfate de soude anhydre, puis évaporés au bain-marie. On

distille alors l'huile résiduelle, qui passe presque entièrement à 190-191° sous 2-3 mm. Mise au contact d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide, elle fournit une semicarbazone, fusible à 152° après une cristallisation dans l'alcool. Un trouble persistant dans un intervalle de plusieurs degrés après le point de fusion au bain de mercure, indique que cette semicarbazone n'est pas pure, mais constituée par un mélange. On fait des cristallisations fractionnées qui permettent de séparer la semicarbazone la moins soluble dans l'alcool, fusible à 192° au bloc Maquenne, identique à celle de la dianisyl 1,1 butanone 2 préparée synthétiquement. La proportion de semicarbazone de la dianisyl 1,1 butanone 2 est assez faible dans le mélange, cependant on ne peut l'en éliminer complètement, si bien que l'autre constituant s'en trouve presque toujours souillé. Les alcools de cristallisation concentrés laissent cristalliser cette seconde semicarbazone, fusible d'abord vers 160°, puis, après quelques cristallisations nouvelles dans l'alcool, vers 170° ; enfin, après une série de cristallisations fractionnées dans la benzine et l'éther de pétrole, le xylol et l'éther de pétrole, puis de nouveau dans l'alcool elle n'est fusible qu'à 182°. Les traitements ont été si nombreux que la fraction fusible à 182°, très bien cristallisée et sûrement pure, n'est pas assez abondante pour permettre une régénération et une identification sûre. Cette identification a été faite sur le mélange fusible à 170°. L'analyse de ce produit fusible à 170° a donné un pourcentage d'azote correspondant bien à la formule brute des composés isomères aldéhydique et cétonique.

Dosage d'azote (Dumas). Produit : 0,1473 ; vol. de N : 15,14 cm³ ; H : 765 ; t : 19° ; 1 cm³ N : 1,152 mg. ; Trouvé, N : 11,8 %. Calculé pour C¹⁵H²³O³N³ N % : 12,3 % .

D'autre part, les seules possibilités d'isomères différant tous du produit obtenu, il est hors de doute qu'on est en présence du dianisyl 3,3 butanal. Enfin l'action de l'acide sulfurique concentré sur le produit régénéré à partir de sa semicarbazone, par chauffage à reflux avec de l'acide sulfurique au 1/10, a pu le transformer, par une transposition aldéhydo-cétonique, en dianisyl 1,1 butanone 2.

c) *Déshydratation par l'acide sulfurique à 50 %*. — On chauffe à reflux pendant 3/4 d'heure, 5 g. de glycol avec 150 cm³ d'a-

cide sulfurique à 50 %. Après refroidissement, on épuise à l'éther. Les éthers, neutralisés par le carbonate de soude, puis séchés sur du sulfate de soude anhydre sont évaporés au bain-marie. L'action de la semicarbazide en solution hydroalcoolique sur l'huile résiduelle brute fournit une semicarbazone dont on a pu isoler celle de la dianisyl 1,1 butanone 2 fusible à 191°. Des cristallisations fractionnées conduites de la même façon que dans le cas de la déshydratation par l'acide sulfurique à 20 % permettent de séparer une seconde semicarbazone encore impure, fusible vers 170° que l'on a pu, dans les conditions décrites plus haut, identifier avec celle du dianisyl 3,3 butanal.

d) *Déshydratation par l'acide sulfurique concentré.* — A 100 cm³ d'acide sulfurique concentré refroidi à -5°. on ajoute par petites portions, et en agitant, 4 g. de glycol. Une intense coloration rouge sang se produit. L'épaississement du liquide, sa matité croissante, sont des signes que l'action de l'acide est suffisamment prolongée. On jette sur de la glace, et l'on épuise à l'éther. La coloration passe en bonne partie dans les eaux. Les éthers, neutralisés par une solution de carbonate de soude à 10 %, puis séchés sur du sulfate de soude anhydre, sont évaporés au bain-marie. Une distillation dans le vide sépare des résines un liquide passant à 253° sous 16 mm., qui, mis au contact d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide fournit quantitativement une unique semicarbazone fusible à 192° au bain de mercure et identifiée avec celle de la dianisyl 1,1 butanone 2 préparée synthétiquement.

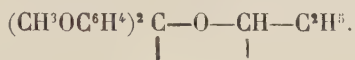
Identification du dianisyl 3,3 butanal. — La semicarbazone fusible à 182°, obtenue par cristallisations fractionnées de la semicarbazone brute du produit de déshydratation du dianisyl 1,2 butanediol 1,2 par l'acide sulfurique à 20 % s'est montrée différente de celles de la dianisyl 1,1 butanone 2 et de la dianisyl 1,2 butanone 1 préparées synthétiquement. Or sa formule répondant à celle d'un isomère de ces corps, la seule possibilité nécessaire est son identité avec la semicarbazone du dianisyl 1,1 butanal.

L'action de l'acide sulfurique concentré sur le produit de régénération de la semicarbazone a confirmé ces déductions.

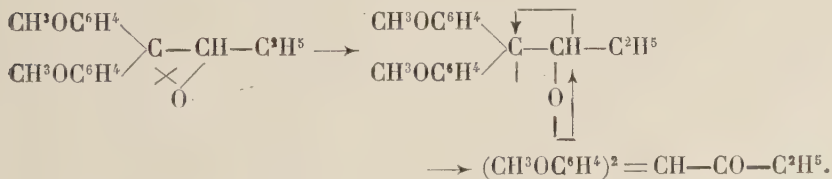
4 g. de semicarbozne sont chauffés à reflux pendant 20 minutes avec une solution d'acide sulfurique à 10 %. Après re-

froidissement, on épuise à l'éther. Les éthers, séchés sur du sulfate de soude, sont évaporés au bain-marie. Il reste 2 à 3 g. d'une huile qui, diluée dans le minimum d'alcool à 90° est versée goutte à goutte dans 50 cm³ d'acide sulfurique concentré refroidi à -5°. Après le temps nécessaire, que l'on jugera comme il est dit plus haut, on jette sur de la glace. On épuise à l'éther. Les éthers sont séchés, neutralisés, puis évaporés au bain-marie. Le liquide brun obtenu est sommairement distillé dans le vide pour en séparer les résines. Le distillat fournit quantitativement, au contact d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide, une unique semicarbazone fusible à 192°, identique à celle de la dianisyl 1,1 butanone 2 préparée synthétiquement.

B. — Etude de l'isomérisation de l'oxyde de dianisyl 1,1 butène 1



Cet oxyde a été préparé par action d'une solution chloroformique d'acide perbenzoïque sur le dianisyl 1,1 butène 1, obtenu lui-même par déshydratation du dianisyl 1,1 butanol 1. L'oxyde n'a jamais pu être isolé à l'état pur, mais seulement son produit d'isomérisation spontanée, la dianisyl 1,1 butanone 2 identifiée par sa transformation en dianisyl cétone sous l'action d'une solution acéto-chromique. La rupture du pont oxydique a donc eu lieu sur sa liaison avec le carbone le plus substitué et a été suivie de la migration de l'hydrogène suivant le schéma :



On en déduit, ce qui ne doit pas surprendre, que deux anisyles possèdent une capacité affinitaire supérieure à celles de l'éthyle et de l'hydrogène.

PRÉPARATION DU DIANISYL 1,1 BUTÈNE 1 $(\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4)^2 = \text{C} = \text{CH} - \text{C}^2\text{H}^5$
A une solution étherée étendue de bromure de magnésium propyle obtenue en faisant réagir 62 g. (2 mol. 5) de bromure de

propyle sur 12 g. (2 mol. 5) de magnésium, on ajoute par petites portions 43 g. (1 mol.) de dianisylcétone finement pulvérisée. La réaction, lente d'abord, puis plus vive, est terminée par un chauffage de 2 heures au bain-marie. Après un repos de 12 heures, on décompose par la glace et l'acide sulfurique au 1/3. Les éthers d'épuisement séchés sur du sulfate de soude sont évaporés au bain-marie. L'huile résiduelle est distillée. On sépare une première fraction passant à 220°-225° sous 17 mm., puis une seconde passant de 230 à 235° sous 17 mm. Des cristaux apparaissent bientôt dans la seconde portion. Séparés des huiles et recristallisés dans l'alcool, ils constituent le dianisyl 1,1 butanol 1 pur.

C'est un corps blanc, bien cristallisé, assez peu soluble dans les solvants usuels, fusible à 138° au bain de mercure.

Analyse : Substance : 0,4168 CO² : 0,3237; H²O : 0,0804; Trouvé, C % 75,56 H % : 7,61. Calculé pour C¹⁸H²²O³ : C % 75,5 % ; H % : 7,69 %.

La première fraction est constituée par le produit de déshydratation du carbinol. Les huiles réunies sont chauffées quelques minutes à reflux vers 300° en présence de ponce sulfurique. On sépare alors le liquide de la ponce et l'on distille dans le vide. On obtient ainsi 23 g. de dianisyl 1,1 butène 1 passant à 225° sous 18° (Rend. 50 %).

C'est un liquide jaune pâle, fixant le brome, de densité D₂₂ = 1,072, d'indice de réfraction n_D⁴⁵ = 0,588.

Analyse : Substance : 0,440; CO² : 0,4416; H²O : 0,0932; Trouvé, C % : 80,1 % ; H % : 7,39 %. Calculé pour C¹⁸H²⁰O² : C % : 80,5 % ; H % : 7,46 %.

PRÉPARATION ET ISOMÉRISATION DE L'OXYDE DE DIANISYL 1,1 BUTÈNE 1. — A 133 cm³ d'une solution étherée d'acide perbenzoïque renfermant 0 g. 88 (excès de 1/10) d'oxygène actif, on ajoute 13 g. 4 de dianisyl 1,1 butène 1 dilué dans 50 cm³ d'éther. L'oxydation se passe normalement, et après deux jours, on neutralise les éthers avec de la soude au 1/10. Les éthers séchés sur du sulfate de soude anhydre sont évaporés au bain-marie. Par distillation de l'huile résiduelle, on recueille de 210° à 225° sous 25 mm. 8 g. d'un liquide jaune, épais, d'indice n_D⁴⁵ = 1,573 et qui donne presque instantanément et quantitativement une semicarbazone. On n'a donc pas isolé l'oxyde, mais son produit d'isomérisation spontanée, la dianisyl 1,1 butanone 2. Celle-ci ne tarde

pas à se prendre en une masse qui, recristallisée dans l'alcool, fournit de beaux cristaux fusibles à 51°.

Analyse: Substance: 0,4504; CO² 0,4168 H²O: 0,0945; Trouvé, C %: 75,5 H %: 6,98. Calculé pour C¹⁸H²⁰O³, C %: 76 %; H %: 7,04 %.

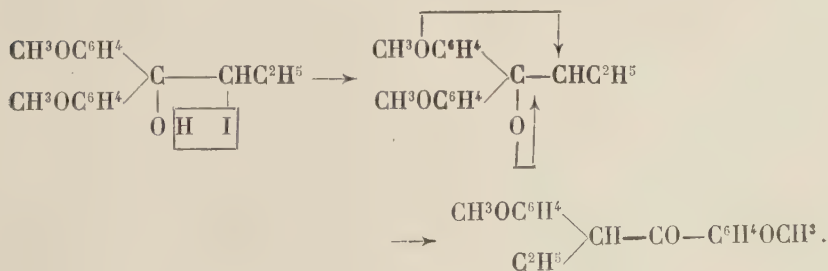
Sa semicarbazone, recristallisée plusieurs fois dans l'alcool, se présente en paillettes brillantes fusibles à 192°-193° au bloc Maquenne.

Son oxime se fait facilement, et, pur, est fusible à 99° au bain de mercure.

Dosage d'azote de la semicarbazone (Dumas). Substance: 0,4197; vol. d'az. : 12 cm³ 5; H = 761; t = 17°; 1 cm³ N = 1,4568 mg. d'az.; Trouvé, N %: 12 %. Calculé pour C¹⁹H²³O³N³, N: 12,3 %.

IDENTIFICATION DU PRODUIT D'ISOMÉRISEMENT DE L'OXYDE DE DIANISYL 1,1 BUTÈNE 1. — On chauffe à reflux 0,9 g. du produit d'isomérisation de l'oxyde de dianisyl 1,1 butène 1 avec 8 cm³ d'une solution à 10 % d'acide chromique dans l'acide acétique. Après un quart d'heure, on laisse refroidir, on jette dans de l'eau. Un produit précipite, qui, recristallisé, fournit 0 g. 5 de dianisylcétone fusible à 142°.

Préparation de la dianisyl 1,2 butanone 1. — Cette cétone a été préparée pour lui comparer le produit de déshydratation du dianisyl 1,2 butanediol 1,2 par l'acide sulfurique à 20 %. Elle a été obtenue par déshalogénéation de l'iodhydrine résultant de la fixation d'acide hypoïodeux sur le dianisyl 1,1 butène 1. L'iode se fixe sur le carbone le moins substitué. La déshalogénéation qui suit nécessite la migration d'un anisyle, fournissant ainsi le dianisyl 1,2 butanone 1, suivant le schéma :



A 13 g. 4 de dianisyl 1,1 butène 1 (1 mol.) dissous dans 200 cm³ d'éther hydraté tenant en suspension 5 g. 4 (1/2 mol.) d'oxyde jaune fraîchement précipité, on ajoute par petites fractions 12 g. 7 d'iode finement pulvérisé. La fixation d'acide hypo-iodéux est assez facile en présence d'oxyde jaune venant d'être préparé. Après addition de la totalité de l'iode, on sépare par décantation l'éther de l'iodure mercurique. Les éthers, agités avec une solution d'hyposulfite de soude jusqu'à décoloration, sont séchés sur du sulfate de soude. On agite avec la solution la plus concentrée possible de nitrate d'argent, jusqu'à ce que l'addition d'une nouvelle quantité de nitrate ne produise plus d'iodure d'argent. On décante, sèche et évapore les éthers au bain-marie, puis on distille de 180 à 200° sous 17 mm. l'huile résiduelle, qui fournit la dianisyl 1,2 butanone 1 d'indice $n_D^{20}=1,560$. Cette cétone fournit facilement, au contact d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide, une semicarbazone fusible à 150° au bloc Maquenne, après deux cristallisations dans l'alcool.

Dosage d'azote de la semicarbazone (Dumas). Substance : 0,145; vol. N = 15,1 cm³; H = 769; $t^{\circ} = 17^{\circ}$; 1 cm³ N $\rightarrow$ 1 mg., 1692; Trouvé, N % = 12,1. Calculé pour C¹⁰H¹³O³N¹, 12,3. %



CONCLUSIONS

(I) CONCLUSIONS EXPERIMENTALES

1. Préparation et déshydratation des glycols de formule



1. Nous avons préparé quelques glycols α secondaires tertiaires appartenant aux trois types suivants :

A) $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-COH (R) R'}$ dans lesquels R et R', d'abord identiques, sont successivement deux éthyles ou deux propyles, puis dans lesquels R est un radical éthyle et R' soit un méthyle, soit un propyle.

B) $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-COH (C}^6\text{H}^5) \text{R}$ dans lequel R est un radical éthyle.

C) $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-COH (R) CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4$ dans lesquels R est soit un méthyle soit un éthyle.

2. Pour un certain nombre de glycols il nous a été possible d'isoler les deux formes diastérisomères. En particulier nous avons préparé les 4 paires de glycols suivants :

Anisylméthyléthylglycols α et β : $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-COH (CH}^3) \text{C}^2\text{H}^5$.

Anisyléthylpropylglycols α et β : $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-COH (C}^2\text{H}^5) \text{C}^3\text{H}^7$.

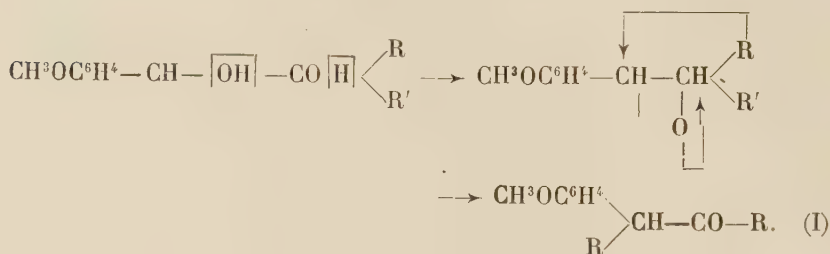
Anisyléthylbutylglycols α et β : $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-COH (C}^2\text{H}^5) \text{C}^4\text{H}^9$.

Anisyléthylphénylglycols α et β : $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-COH (C}^2\text{H}^5) \text{C}^6\text{H}^5$.

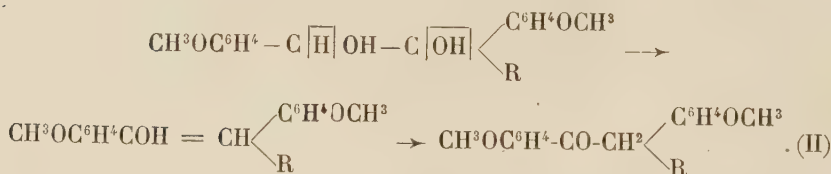
3. Ces glycols ont été préparés par action d'un halogénure de magnésium alcoyle soit sur l'anisylglycolate d'éthyle, soit sur les cétoles $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-CO-R}$, soit enfin sur l'anisoïne.

4. La déshydratation de ces différents groupes de glycols a fourni : soit des aldéhydes par élimination de l'oxhydryle tertiaire et migration du radical anisyle (schéma III) ; soit des cétones résultant tantôt de l'élimination de l'oxhydryle tertiaire et formation d'un alcool vinylique instable qui se transforme en cé-

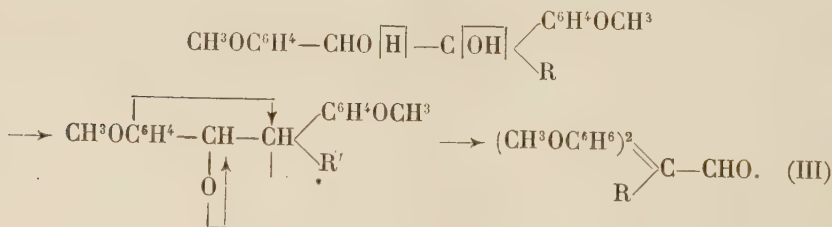
tone (schéma II), tantôt de l'élimination de l'oxhydryle secondaire et migration d'un des radicaux substituants (Schéma I).



Déshydratation semi-pinacologique, élimination de l'oxhydryle secondaire.



Déshydratation vinylique, élimination de l'oxhydryle tertiaire.



Déshydratation semi hydrobenzonique, élimination de l'oxhydryle tertiaire.

Ces diverses réactions se produisent quelquefois exclusivement et parfois simultanément.

α) La réaction (I) se produit exclusivement soit avec les glycols des groupes A et B, quelles que soient les conditions expérimentales, soit dans la déshydratation par l'acide sulfurique concentré d'un glycol du groupe C, le dianisyléthylglycol.

β) La réaction II a lieu exclusivement dans le cas de déshydratation par l'acide sulfurique concentré du dianisylméthylglycol.

γ) La réaction III se produit, soit exclusivement dans la déshydratation par l'acide dilué du dianisylméthylglycol soit simultanément avec la réaction I dans la déshydratation par l'acide dilué du dianisyléthylglycol.

II. Isomérisation des oxydes d'éthylène de formule



1) Il a été préparé deux groupes d'oxydes d'éthylène appartenant aux types suivants :



tiques, sont deux éthyles ou deux propyles, puis dans lesquels R est un méthyle et R' un éthyle.

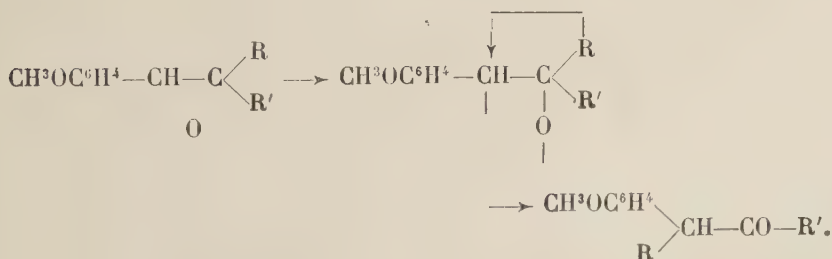


ment pris, soit pour R un éthyle et pour R' un propyle ou un phényle, soit pour R un anisyle et pour R' un méthyle ou un éthyle.

2) Ces oxydes d'éthylène ont tous été préparés par oxydation au moyen de l'acide perbenzoïque des dérivés éthyléniques obtenus par action des halogénures de magnésium alcoyles soit sur l'aldéhyde anisique, soit sur l'anisate d'éthyle, soit sur la dianisylcétone.

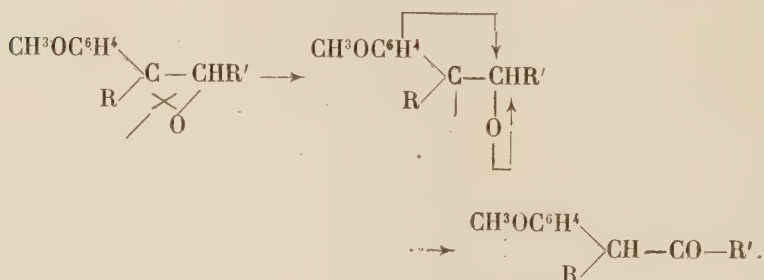
3) Ces oxydes ont tous été isomérisés par la chaleur :

a) Les oxydes du premier groupe s'isomérisent par rupture de la liaison de l'oxygène pontal avec le carbone porteur de l'anisyle et migration consécutive d'un des deux radicaux identiques ou du radical éthyle quand R est un éthyle et R' un méthyle, suivant un unique schéma



b) Les oxydes du second groupe s'isomérisent par rupture de la

liaison de l'oxygène oxydique avec le carbone porteur de l'anisyle et migration de l'hydrogène suivant le schéma



III. Déshalogénéation de quelques iodhydrines de mêmes types que les oxydes précédents.

1) Il a été préparé deux groupes d'iodhydrines appartenant aux types suivants :



dans lesquelles R est un éthyle et R' un méthyle ;



dans lesquelles on a successivement pris, soit pour R un éthyle et pour R' un propyle, soit pour R un anisyle et pour R' un méthyle ou un éthyle.

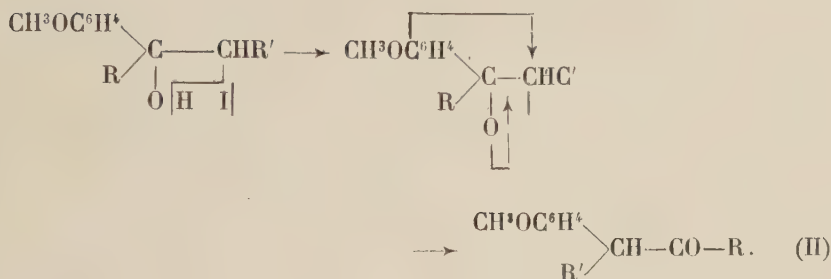
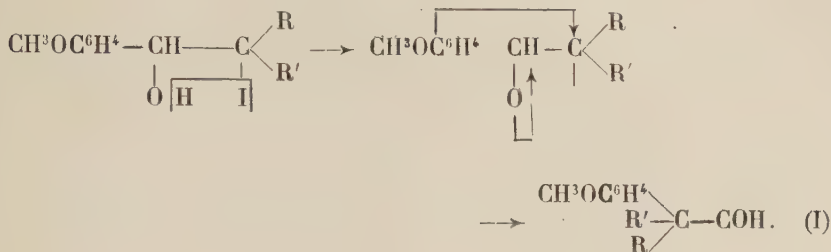
2) Ces iodhydrines ont été obtenues en faisant réagir en solution étherée l'acide hypoiodeux naissant sur les corps à fonction éthyléniques dont la préparation est décrite ci-dessus à propos des oxydes.

3) La structure des composés obtenus par déshalogénéation des iodhydrines ci-dessus étudiées a montré que l'iode se fixe toujours sur le carbone non porteur de l'anisyle.

4) Ces iodhydrines ont été déshalogénées par la potasse sèche ou par le nitrate d'argent.

Dans le premier groupe, l'iodhydrine correspondant à l'anisyl-méthyléthylglycol a fourni l'aldéhyde anisylméthylacétique par migration du radical anisyle, suivant le schéma I.

b) Les iodhydrines du second groupe ont fourni par migration du radical anisyle les cétones de type $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-(R)=CH-CO R'}$ d'après le mécanisme II.



CONCLUSIONS THEORIQUES

1° Influence du remplacement du radical phényle par le radical anisyle sur le mécanisme de certaines réactions.

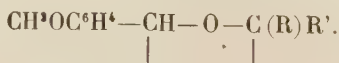
Le remplacement du phényle par un anisyle dans la déshydratation de divers α glycols secondaires tertiaires et dans l'isomérisation de quelques oxydes d'éthylène provoque, dans la plupart des cas, des modifications du mode réactionnel de ces différents composés. Ces modifications peuvent être attribuées, comme il sera dit ci-après, à la capacité affinitaire de l'anisyle qui est supérieure à celle du phényle.

2° Capacité affinitaire du radical anisyle comparée à celles des radicaux acycliques et du radical phényle.

L'étude de la déshydratation des glycols de formule



et de l'isomérisation des oxydes d'éthylène de formule



a montré que tout oxhydryle et toute liaison oxydique situés au voisinage d'un anisyle sont toujours plus instables qu'au voisinage de deux radicaux acycliques quelconques, même lorsque ces radicaux sont des méthyles. Or, il n'en est pas toujours ainsi lorsque, dans ces glycols et dans ces oxydes on remplace l'anisyle par un phényle. On peut donc conclure que la *capacité affinitaire d'un anisyle est toujours supérieure à celle de deux radicaux acycliques quelconques, et par conséquent supérieure à celle du radical phényle*, puisque la capacité affinitaire de ce dernier est inférieure à celle des deux radicaux méthyles.

3° Aptitudes migratrices relatives du radical anisyle.

L'enlèvement des éléments de l'acide iodhydrique aux iodhydrines $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CHOH-Cl(R)R'}$ et $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{(R)COH-CHIR'}$ est toujours suivi d'une transposition moléculaire résultant d'une migration qui aurait pu concerner soit le radical anisyle, soit l'hydrogène, soit le radical alcoyle, mais qui s'est montrée ne concerner exclusivement que l'anisyle.

Les aptitudes migratrices du radical anisyle sont donc supérieures, non seulement à celle des alcoyles mais aussi à celle de l'hydrogène.

4° Réalité de la transposition semipinacologique.

Comme dans certains cas l'acide sulfurique concentré transforme en un même produit cétonique, d'une part certains glycols secondaires tertiaires et d'autre part les aldéhydes trisubstitués résultant de l'action de l'acide sulfurique dilué sur ces mêmes glycols, on a pu mettre en doute la réalité de la transposition semipinacologique et admettre la formation intermédiaire d'aldéhydes dans la déshydratation de ces glycols par l'acide sulfurique

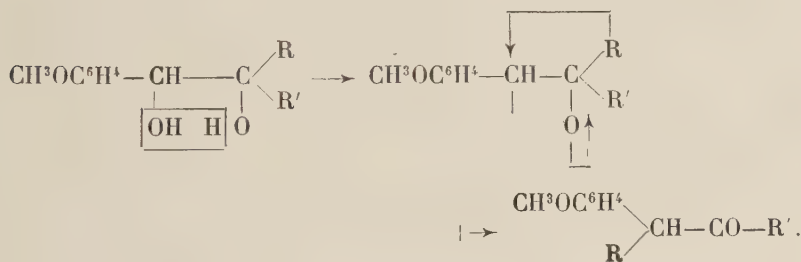
concentré. Pour que cette hypothèse fût exacte il faudrait que, traités dans les mêmes conditions, glycols et aldéhydes fournissent toujours les mêmes produits. Or, certains glycols



et les aldéhydes trisubstitués correspondants



placés dans les mêmes conditions, manifestent des différences de comportement, soit au point de vue de leur stabilité par l'action de la chaleur ou de l'acide sulfurique dilué, soit au point de vue de la nature des produits qui en dérivent par action de l'acide sulfurique concentré. Ces différences, dont quelques-unes sont capitales, nous permettent d'affirmer que les aldéhydes trisubstitués ne sont pas les formes intermédiaires dans la déshydratation des glycols $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4-\text{CHOH}-\text{COH}(\text{R})\text{R}'$. Il y a donc lieu d'admettre que ces glycols se déshydratent bien, comme on l'a soutenu, suivant le mode semipinacolique, représenté par le schéma



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ELECTROLYTES COLLOIDAUX ORGANIQUES (savons, etc.)

Vu et approuvé :

Paris, le 15 octobre 1929

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLETY.

